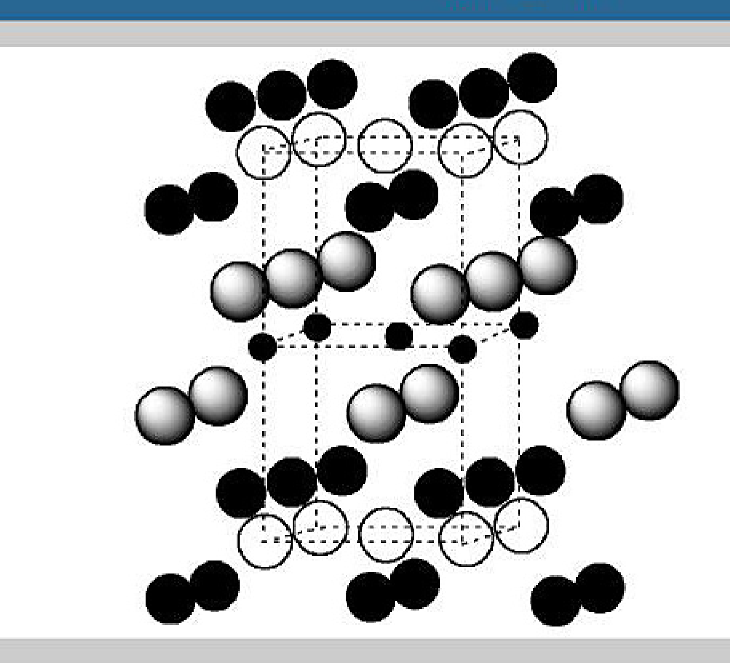
"十一五"国家重点图书出版规划项目

现代化学基础丛书 29

无机晶体的结构、组成和性质

——晶格能、热膨胀、体模量和硬度

张思远 著



科学出版社

“十一五”国家重点图书出版规划项目

现代化学基础丛书 29

无机晶体的结构、组成和性质

——晶格能、热膨胀、体模量和硬度

张思远　著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书详细阐述无机晶体的结构特征，以及晶格能、热膨胀、体模量、硬度等物理量的测量方法和理论计算方法；累计大量晶体物理参数结果，并利用介电化学键理论方法估算多种复杂晶体系列的力学参数和热学参数，为全面了解晶体性质提供基础数据。本书包括基本概念、理论分析、公式推导、数据结果和物理规律，同时还提供一种从结构出发估算晶体力学和热学性能的方法。

本书可供材料科学、理论化学、固体物理和无机化学领域的科研工作者，以及高等学校教师和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机晶体的结构、组成和性质：晶格能、热膨胀、体模量和硬度/张思远著.—北京：科学出版社，2012

(现代化学基础丛书 29／朱清时主编)

ISBN 978-7-03-033031-4

Ⅰ.①无… Ⅱ.①张… Ⅲ.①晶体学 Ⅳ.①07

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 261921 号

责任编辑：杨 震 周 强／责任校对：陈玉凤
责任印制：钱玉芬／封面设计：陈 敬

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com
中国科学院印刷厂 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2012 年 1 月第 一 版 开本：B5 (720×1000)
2012 年 1 月第一次印刷 印张：16 3/4
字数：340 000

定价：60.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

前　　言

自然界中，各种化学元素和它们的化合物，在一般状况下通常表现为三种宏观形态，即固态、液态和气态。固态物质也称为固体，它分为晶体和非晶体两类。晶体是组成固体的基本单元(原子、离子、离子集团或者分子)在空间中呈现周期性的有规则的排列,并且延伸到整个晶体，也称为长程有序。非晶体不具有周期性，只有某种近程配位，也叫近程有序。事实上，大多数元素和它们的化合物都具有固体形态，并且多呈现晶体状态。人们很早就注意到晶体具有规则的几何形状，在1885～1890年,俄国科学家费多洛夫、德国科学家熊夫利等研究和发展了晶体微观几何结构的理论体系,逐步完善了晶体的结构特征和对称性规律。1912年，劳厄完成了晶体X射线的衍射实验并导出晶体衍射的劳厄方程,从实验上证明了其理论结论的正确性。此后,随着科学技术的进步又发展了一系列测定和解析晶体结构的方法。目前已经知道,晶体具有7种晶系,14种布拉维点阵或布拉维格子,32种点群,230种空间群结构等。

晶体是一种非常重要的高技术材料，如激光晶体、非线性光学晶体、半导体晶体、磁性晶体和铁电晶体等。大量的研究结果表明,晶体的性质与晶体的结构和组成有着密切的关系。因此，晶体的结构、组成和性质的研究是固体物理、固体化学、材料科学等研究领域的重要研究课题。长期以来，人们在此领域做了大量的研究工作，现在仍然在继续研究中,但是大多数研究仍然限于从实验探索总结规律，寻找晶体结构、组成和性质之间的联系。例如,具有热电效应的晶体的点群对称性为 C_1，C_2，C_3，C_4，C_6，C_s，C_{2v}，C_{3v}，C_{4v}，C_{6v}；具有压电效应的晶体的点群对称性为没有反演对称中心的点群;具有非零二阶非线性系数的晶体只属于20个点群等定性规律。由微观结构和组成参数直接确定晶体性质的定量关系还十分稀少,它需要建立晶体微观参数和标志晶体物理性质参数间的定量关系,是非常复杂和困难的。

科学研究不仅要了解晶体具有哪方面功能,还要知道这种功能有多大。另外，使用中不仅要了解晶体的特征功能还要了解晶体的其他性质。例如,使用光学晶体时,除了光学功能要好外,也要了解它的机械性能、热学性能等。目前,关于晶体特征性质,如光学、非线性光学,电学,磁学方面的专著较多,对于从结构和组成确定晶体力学性能和热学性能的书籍尚缺少,而这些性质正是晶体通性。特性属于某些晶体,而通性属于每个晶体。本书总结了这一领域的有关知识，科学研究的基本理念、相应的科学规律，以及多年来我们在晶体结构、组成和性质研究中的研

究理论和研究结果，试图从晶体结构、微观参数和晶体中组成元素的化学状态出发，定量估算晶体的性质参数，为新材料的合成和性质预测提供一些理论依据。本书重点研究晶体的晶格能、热膨胀、体模量、硬度等物理参数，包括简单无机晶体和复杂无机晶体的估算方法，以及各类晶体的估算结果。

由于作者学术水平有限，书中不妥之处在所难免，请同行专家多提宝贵意见。

作　者

2011 年 6 月于中国科学院长春应用化学研究所

目　　录

第1章　晶体的对称性及其基本概念

1.1　晶体的点对称性

晶体的对称性包括方向上的旋转对称性和位置上的平移对称性。旋转对称性也称为点对称性，是以点对称操作形式呈现的。点对称操作是在操作过程中至少保持一个不动点的对称操作，可分为两类：第一类点对称操作和第二类点对称操作。第一类点对称操作是真旋转，即绕任意一个轴线的旋转，被作用的对象没有手性变化；第二类点对称操作是象旋转，是反演和旋转相结合的操作，被作用的对象有手性变化[1,2]。

晶体中第一类点对称操作只有1,2,3,4,6次旋转对称轴五种操作。第二类点对称操作也有五种，表示为$\bar{1}$,$\bar{2}$,$\bar{3}$,$\bar{4}$,$\bar{6}$。在熊夫利(Schoenflies)的方案中，第二类点对称操作是反映和旋转相结合的操作，称为映转操作。对称要素称为映转轴，符号表示为S_1,S_2,S_3,S_4,S_6。映转轴和象旋转的对应关系如下：

$$S_1 \leftrightarrow \bar{2}$$

$$S_2 \leftrightarrow \bar{1}$$

$$S_3 \leftrightarrow \bar{6}$$

$$S_4 \leftrightarrow \bar{4}$$

$$S_6 \leftrightarrow \bar{3}$$

晶体的对称操作是指晶体的几何图像经过任何一种对称操作后，包括旋转，反映和反演，不改变图像的形状和图像中任何两个质点间的距离，使图像得以复原。

1.2　对称操作的符号和含义

1. 第一类点对称操作

正旋转操作是群的元素，它被表示如下：

$E(1)$：恒等操作，绕旋转轴旋转+360°。

$C_2(2)$：绕旋转轴旋转+180°。

$C_3(3)$：绕旋转轴旋转+120°。

$C_4(4)$：绕旋转轴旋转+90°。

C_6(6)：绕旋转轴旋转+60°。

逆旋转操作也是群的元素，它被表示如下：

C_2^{-1}：绕旋转轴旋转－180°。

C_3^{-1}：绕旋转轴旋转－120°。

C_4^{-1}：绕旋转轴旋转－90°。

C_6^{-1}：绕旋转轴旋转－60°。

2. 第二类点对称操作

I：反演操作。

σ：垂直于 C_2 轴的反射面。

σ_h：垂直于主对称轴的反射面。

σ_v：包含对称主轴的反射面。

σ_d：包含对称主轴，并且垂直平分主轴的两个二重轴夹角的反射面。

S_n：旋转后再对垂直于主轴的平面反映，$n = 3,4,6$。

1.3 点　　群

点对称操作的集合在数学上构成点群，晶体学的点群共有 32 种，称为 32 种晶体学点群[3~6]。点群的符号可以用国际符号和 Schoenflies 符号表示，它们的对应关系见表 1.1，每个点群所包含的具体对称操作见附录 A.5。

表 1.1　点群的符号和对称性特征

点群类型	符号类型的意义	点群符号	点群数目
C_n	具有 n 度旋转轴	$C_1(1)$，$C_2(2)$，$C_3(3)$，$C_4(4)$，$C_6(6)$	5
C_i	反演中心(i)	$C_i(\bar{1})$	1
C_s	对称面(m)	$C_s(m)$	1
C_{nh}	h 代表除 n 度轴外，再加上 σ_h 操作	$C_{2h}\left(\frac{2}{m}\right)$，$C_{3h}(\bar{6})$，$C_{4h}\left(\frac{4}{m}\right)$，$C_{6h}\left(\frac{6}{m}\right)$	4
C_{nv}	v 代表除 n 度轴外，再加上 σ_v 操作	$C_{2v}(mm2)$，$C_{3v}(3m)$，$C_{4v}(4mm)$，$C_{6v}(6mm)$	4
D_n	具有 n 度旋转轴和与 n 度旋转轴相垂直的 2 度轴	$D_2(222)$，$D_3(32)$，$D_4(422)$，$D_6(622)$	4

续表

点群类型	符号类型的意义	点群符号	点群数目
D_{nh}	具有 n 度旋转轴和与 n 度旋转轴相垂直的 2 度轴，再加上 σ_h 操作	$D_{2h}(mmm)$，$D_{3h}(\bar{6}m2)$，$D_{4h}\left(\frac{4}{mmm}\right)$，$D_{6h}\left(\frac{6}{mmm}\right)$	4
D_{nd}	具有 n 度旋转轴和与 n 度旋转轴相垂直的 2 度轴，再加上 σ_d 操作	$D_{2d}(\bar{4}2m)$，$D_{3d}(\bar{3}m)$	2
S_n	经 n 度旋转后再对垂直于该轴的平面反映	$S_4(\bar{4})$，$S_6(\bar{3})$	2
T	四个 3 度轴和三个 2 度轴	$T(23)$	1
T_h	除四个 3 度轴，三个 2 度轴外，再加上 σ_h 操作	$T_h(m\bar{3})$	1
T_d	除四个 3 度轴，三个 2 度轴外，再加上 σ_d 操作	$T_d(\bar{4}3m)$	1
O	八个 3 度轴，六个 4 度轴，六个过原点的 2 度轴和三个四面体的 2 度轴	$O(432)$	1
O_h	除 O 群对称外，再加上 σ_h 操作	$O_h(m\bar{3}m)$	1
合计			32

1.4　晶体的晶胞和晶系

可以取晶体中的任何一个重复单元作为晶胞，基元晶胞是体积最小的重复单元，它充分地反映了晶体结构的平移对称性。但是，基元晶胞没有考虑到晶体的点对称性，因此，为了使重复单元既有平移对称性又有点对称性，人们在研究晶体结构时通常选取比基元晶胞大一些的晶胞，这种晶胞称为惯用晶胞，目前固体物理和晶体学的研究领域中所指的晶胞就是这种晶胞。选取惯用晶胞的原则如下：

(1) 尽可能选取高次旋转轴的方向为晶轴方向。

(2) 晶胞外形尽可能反映空间点阵的点对称性。

(3) 独立的晶胞参数最少，并且尽量使晶轴矢量相交成直角。

(4) 在满足上述原则下，尽可能使晶胞体积最小。

晶体的对称性有 32 种。将晶体晶轴矢量和晶胞相同的点群归成一类，称为晶系，晶体可分成 7 个晶系。详细情况见表 1.2。

表 1.2　晶体的晶系、晶胞参数和点群分类

晶系名称	晶胞参数	对称性特征
三斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$C_1(1)$，$C_i(\bar{1})$
单斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$C_2(2)$，$C_s(m)$，$C_{2h}\left(\frac{2}{m}\right)$
正交晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$D_2(222)$，$C_{2v}(mm2)$，$D_{2h}(mmm)$
四方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$C_4(4)$，$S_4(\bar{4})$，$D_4(422)$，$C_{4h}\left(\frac{4}{m}\right)$， $C_{4v}(4mm)$，$D_{2d}(\bar{4}2m)$，$D_{4h}\left(\frac{4}{mmm}\right)$
三方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$C_3(3)$，$S_6(\bar{3})$，$D_3(32)$，$C_{3v}(3m)$， $D_{3d}(\bar{3}m)$
六方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$C_6(6)$，$C_{3h}(\bar{6})$，$C_{6h}\left(\frac{6}{m}\right)$，$C_{6v}(6mm)$， $D_6(622)$，$D_{3h}(\bar{6}m2)$，$D_{6h}\left(\frac{6}{mmm}\right)$
立方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$T(23)$，$T_h(m\bar{3})$，$T_d(\bar{4}3m)$，$O(432)$， $O_h(m\bar{3}m)$

1.5　布拉维点阵

每种晶系都有一个只在顶角存在格点的简单晶胞，这种晶胞延伸形成简单点阵，或者称为简单格子，通常用符号“P”表示。在简单晶胞的基础上可以增加新的格点，但是，增加格点后仍要保持原有晶胞的平移对称性和点对称性。所以，格点只能加在一些特殊的位置上：①加在晶胞的体心上，用符号“I”表示。②加在晶胞的某一个面心上，用符号“A”，“B”或“C”表示。③加在晶胞的全部面心上，用符号“F”表示。④对于三角晶系，当取菱形晶胞时，用符号“R”表示。这样，7 种晶系共有 14 种形式的晶胞，也就是 14 种布拉维点阵或布拉维格子，具体形式见图 1.1[1,3,4,7]。

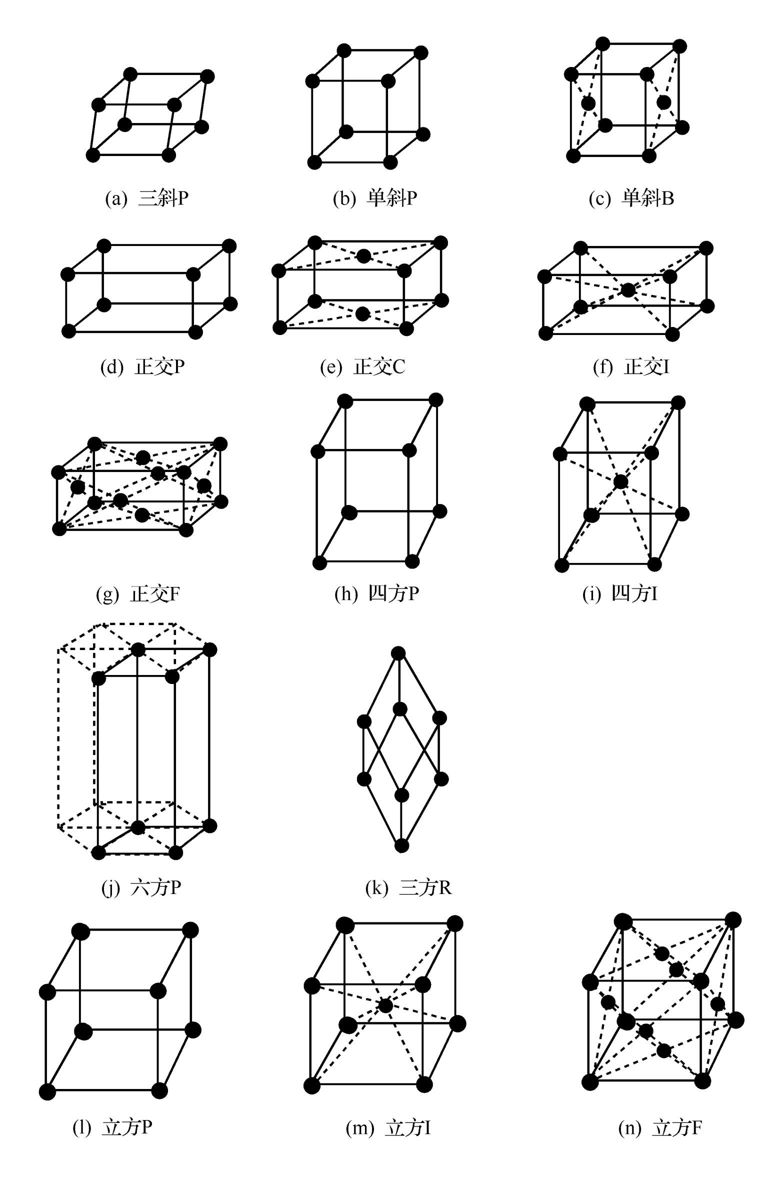


图 1.1　14 种布拉维点阵

1.6　晶体的平移对称性

晶体结构具有周期性，每一个空间点阵的矢量代表一个平移对称操作，整个点阵按某个矢量进行平移操作之后，所有的格点都移到另一些格点的位置上，使

整个空间点阵图形复原，这种操作称为平移对称操作，这种性质叫做平移对称性。

对称操作分为两大类：点式对称操作和非点式对称操作。点式对称操作是在操作过程中至少保持一个不动点的对称操作，1.1～1.5 节已经做了较详细的介绍。没有不动点的对称操作称为非点式对称操作，如平移对称操作。平移对称操作的元素是格矢，各种平移矢量的集合构成的群，称为平移群。平移群是交换群，也是无限群[1,5]。

非点式对称操作在空间点阵中可以用两种方式进行描述：滑移操作和螺旋操作。滑移操作中按平移的方向和平移量的大小将滑移分为轴滑移，对角线滑移和金刚石滑移三类。轴滑移有 a 滑移，b 滑移，c 滑移三种，它们的滑移方向依次平行于 a，b，c 轴，滑移量分别是 $a/2$，$b/2$，$c/2$。对角滑移的滑移方向是 $a\pm b$，$b\pm c$，$c\pm a$ 或 $a\pm b\pm c$，滑移量是对角线长度的二分之一，即 $(a\pm b)/2$，$(b\pm c)/2$，$(c\pm a)/2$ 或$(a\pm b\pm c)/2$。对角线滑移常用符号“n”表示，又称为 n 滑移。金刚石滑移的滑移方向是对角线方向，滑移量是对角线长度的四分之一，即 $(a\pm b)/4$，$(b\pm c)/4$ $(c\pm a)/4$ 或$(a\pm b\pm c)/4$。金刚石滑移常用符号“d”表示，又称为 d 滑移。螺旋操作是 n 度旋转和平行于旋转轴矢量的分数平移量的结合操作，该 n 度旋转轴称为 n 度螺旋轴，它与点对称的旋转轴一样，只有五种旋转方式。假设 t 是 n 度旋转轴的周期矢量，则平移量 m 是 t/n 的整数倍，m 是小于 n 的整数。n 度螺旋轴的国际符号为 n_m，共有 11 种：2_1，3_1，3_2，4_1，4_2，4_3，6_1，6_2，6_3，6_4，6_5。

1.7　晶体的空间群

晶体的全部点式对称操作和非点式对称操作的集合构成空间群，空间群可分为两类：简单空间群，或称点式空间群；复杂空间群，或称非点式空间群。

点式空间群是由 32 种点群中的每一种点群和它所属晶系中可能有的布拉维点阵相结合导出的。32 种点群和 14 种布拉维点阵共可导出 66 种点式空间群。如果考虑点群对称要素和点阵之间的取向关系，又可以得到 7 种点式空间群，这样，总共有 73 种点式空间群。如果晶体点阵还有非点式对称操作，可以进一步导出其他的非点式空间群。晶体结构共有 230 种空间群，包括 73 种点式空间群和 157 种非点式空间群。空间群的简略国际符号和序号见表 1.3。空间群中编号用黑斜体字标记的空间群表示点式空间群。空间群的符号表示还可以用 Schoenflies 符号表示，这里不再详细介绍，有兴趣读者可查相关文献[1,2,7]。

表 1.3　晶系，点群和空间群

晶系	点群	空间群的符号和序号
三斜	$C_1(1)$,	$P1$ (**No. 1**)
	$C_i(\bar{1})$	$P\bar{1}$ (**No. 2**)
单斜	$C_2(2)$	$P2$ (**No. 3**), $P2_1$ (No. 4), $C2$ (**No. 5**)
	$C_s(m)$	Pm (**No. 6**), Pc (No. 7), Cm (**No. 8**), Cc (No. 9)
	$C_{2h}\left(\frac{2}{m}\right)$	$P2/m$ (**No. 10**), $P2_1/m$ (No. 11), $C2/m$ (**No. 12**), $P2/c$ (No. 13), $P2_1/c$ (No. 14), $C2/c$ (No. 15)
正交	$D_2(222)$	$P222$ (**No. 16**), $P222_1$ (No. 17), $P2_12_12$ (No. 18), $P2_12_12_1$ (No. 19), $C222_1$ (No. 20), $C222$ (**No. 21**), $F222$ (**No. 22**), $I222$ (**No. 23**), $I2_12_12_1$ (No. 24)
	$C_{2v}(mm2)$	$Pmm2$ (**No. 25**), $Pmc2_1$ (No. 26), $Pcc2$ (No. 27), $Pma2$ (No. 28), $Pca2_1$ (No. 29), $Pnc2_1$ (No. 30), $Pmn2_1$ (No. 31), $Pba2$ (No. 32), $Pna2_1$ (No. 33), $Pnn2$ (No. 34), $Cmm2$ (No. 35), $Cmc2_1$ (No. 36), $Ccc2$ (No. 37), $Amm2$ (**No. 38**), $Abm2$ (No. 39), $Ama2$ (No. 40), $Aba2$ (No. 41), $Fmm2$ (**No. 42**), $Fdd2$ (No. 43), $Imm2$ (**No. 44**), $Iba2$ (No. 45), $Ima2$ (No. 46)
	$D_{2h}(mmm)$	$Pmmm$ (**No. 47**), $Pnnn$ (No. 48), $Pccm$ (No. 49), $Pban$ (No. 50), $Pmma$ (No. 51), $Pnna$ (No. 52), $Pmna$ (No. 53), $Pcca$ (No. 54), $Pbam$ (No. 55), $Pccn$ (No. 56), $Pbcm$ (No. 57), $Pnnm$ (No. 58), $Pmmn$ (No. 59), $Pbcn$ (No. 60), $Pbca$ (No. 61), $Pnma$ (No. 62), $Cmcm$ (No. 63), $Cmca$ (No. 64), $Cmmm$ (**No. 65**), $Cccm$ (No. 66), $Cmma$ (No. 67), $Ccca$ (No. 68), $Fmmm$ (**No. 69**), $Fddd$ (No. 70), $Immm$ (**No. 71**), $Ibam$ (No. 72), $Ibca$ (No. 73), $Imma$ (No. 74)
四方	$C_4(4)$	$P4$ (**No. 75**), $P4_1$ (No. 76), $P4_2$ (No. 77), $P4_3$ (No. 78), $I4$ (**No. 79**), $I4_1$ (No. 80)
	$S_4(\bar{4})$	$P\bar{4}$ (**No. 81**), $I\bar{4}$ (**No. 82**)
	$C_{4h}\left(\frac{4}{m}\right)$	$P4/m$ (**No. 83**), $P4_2/m$ (No. 84), $P4/n$ (No. 85), $P4_2/n$ (No. 86), $I4/m$ (**No. 87**), $I4_1/a$ (No. 88)
	$D_4(422)$	$P422$ (**No. 89**), $P42_12$ (No. 90), $P4_122$ (No. 91), $P4_12_12$ (No. 92), $P4_222$ (No. 93), $P4_22_12$ (No. 94), $P4_322$ (No. 95), $P4_32_12$ (No. 96), $I422$ (**No. 97**), $I4_122$ (No. 98)
	$C_{4v}(4mm)$	$P4mm$ (**No. 99**), $P4bm$ (No. 100), $P4_2cm$ (No. 101), $P4_2nm$ (No. 102), $P4cc$ (No. 103), $P4nc$ (No. 104), $P4_2mc$ (No. 105), $P4_2bc$ (No. 106), $I4mm$ (**No. 107**), $I4cm$ (No. 108), $I4_1md$ (No. 109), $I4_1cd$ (No. 110)

续表

晶系	点群	空间群的符号和序号
四方	$D_{2d}(\bar{4}2m)$	$P\bar{4}2m$（***No. 111***），$P\bar{4}2c$（No. 112），$P\bar{4}2_1m$（No. 113），$P\bar{4}2_1c$（No. 114）， $P\bar{4}m2$（***No. 115***），$P\bar{4}c2$（No. 116），$P\bar{4}b2$（No. 117），$P\bar{4}n2$（No. 118）， $I\bar{4}m2$（***No. 119***），$I\bar{4}c2$（No. 120），$I\bar{4}2m$（***No. 121***），$I\bar{4}2d$（No. 122）
	$D_{4h}\left(\frac{4}{mmm}\right)$	$P4/mmm$（***No. 123***），$P4/mcc$（No. 124），$P4/nbm$（No. 125）， $P4/nnc$（No. 126），$P4/mbm$（No. 127），$P4/mnc$（No. 128）， $P4/nmm$（No. 129），$P4/ncc$（No. 130），$P4_1/mmc$（No. 131）， $P4_2/mcm$（No. 132），$P4_2/nbc$（No. 133），$P4_2/nnm$（No. 134）， $P4_2/mbc$（No. 135），$P4_2/mnm$（No. 136），$P4_2/nmc$（No. 137）， $P4_2/ncm$（No. 138），$I4/mmm$（***No. 139***），$I4/mcm$（No. 140）， $I4_1/amd$（No. 141），$I4_1/acd$（No. 142）
三方	$C_3(3)$	$P3$（***No. 143***），$P3_1$（No. 144），$P3_2$（No. 145），$R3$（***No. 146***）
	$S_6(\bar{3})$	$P\bar{3}$（***No. 147***），$R\bar{3}$（***No. 148***）
	$D_3(32)$	$P312$（***No. 149***），$P321$（***No. 150***），$P3_112$（No. 151），$P3_121$（No. 152）， $P3_212$（No. 153），$P3_221$（No. 154），$R32$（***No. 155***）
	$C_{3v}(3m)$	$P3m1$（***No. 156***），$P31m$（***No. 157***），$P3c1$（No. 158），$P31c$（No. 159）， $R3m$（***No. 160***），$R3c$（No. 161）
	$D_{3d}(\bar{3}m)$	$P\bar{3}1m$（***No. 162***），$P\bar{3}1c$（No. 163），$P\bar{3}m1$（***No. 164***）， $P\bar{3}c1$（No. 165），$R\bar{3}m$（***No. 166***），$R\bar{3}c$（No. 167）
六方	$C_6(6)$	$P6$（***No. 168***），$P6_1$（No. 169），$P6_5$（No. 170），$P6_2$（No. 171），$P6_4$（No. 172）， $P6_3$（No. 173）
	$C_{3h}(\bar{6})$	$P\bar{6}$（***No. 174***）
	$C_{6h}\left(\frac{6}{m}\right)$	$P6/m$（***No. 175***），$P6_3/m$（No. 176）
	$D_6(622)$	$P622$（***No. 177***），$P6_122$（No. 178），$P6_522$（No. 179），$P6_222$（No. 180）， $P6_422$（No. 181），$P6_322$（No. 182）
	$C_{6v}(6mm)$	$P6mm$（***No. 183***），$P6cc$（No. 184），$P6_3cm$（No. 185），$P6_3mc$（No. 186）
	$D_{3h}(\bar{6}m2)$	$P\bar{6}m2$（***No. 187***），$P\bar{6}c2$（No. 188），$P\bar{6}2m$（***No. 189***），$P\bar{6}2c$（No. 190）
	$D_{6h}\left(\frac{6}{mmm}\right)$	$P6/mmm$（***No. 191***），$P6/mcc$（No. 192），$P6_3/mcm$（No. 193）， $P6_3/mmc$（No. 194）

续表

晶系	点群	空间群的符号和序号
立方	$T(23)$	$P23$(**No. 195**), $F23$(**No. 196**), $I23$(**No. 197**), $P2_13$(No. 198), $I2_13$(No. 199)
	$T_h(m\bar{3})$	$Pm\bar{3}$(**No. 200**), $Pn\bar{3}$(No. 201), $Fm\bar{3}$(**No. 202**), $Fd\bar{3}$(No. 203), $Im\bar{3}$(**No. 204**), $Pa\bar{3}$(No. 205), $Ia\bar{3}$(No. 206)
	$O(432)$	$P432$(**No. 207**), $P4_232$(No. 208), $F432$(**No. 209**), $F4_132$(No. 210), $I432$(**No. 211**), $P4_332$(No. 212), $P4_132$(No. 213), $I4_132$(No. 214)
	$T_d(\bar{4}3m)$	$P\bar{4}3m$(**No. 215**), $F\bar{4}3m$(**No. 216**), $I\bar{4}3m$(**No. 217**), $P\bar{4}3n$(No. 218), $F\bar{4}3c$(No. 219), $I\bar{4}3d$(No. 220)
	$O_h(m\bar{3}m)$	$Pm\bar{3}m$(**No. 221**), $Pn\bar{3}n$(No. 222), $Pm\bar{3}n$(No. 223), $Pn\bar{3}m$(No. 224), $Fm\bar{3}m$(**No. 225**), $Fm\bar{3}c$(No. 226), $Fd\bar{3}m$(No. 227), $Fd\bar{3}c$(No. 228), $Im\bar{3}m$(**No. 229**), $Ia\bar{3}d$(No. 230)

晶体各个晶系所包含的点群和空间群的数目列于表1.4,可以发现各个晶系包含的点群和空间群的数目是不一样的:正交,四方,立方晶系较多;六方,三方次之;三斜,单斜最少。各个点群包含的空间群的数目也有很大差异(图1.2),其中$D_{2h}(mmm)$,$C_{2v}(mm2)$和$D_{4h}\left(\frac{4}{mmm}\right)$点群推演出的空间群最多,$C_1(1)$,$C_i(\bar{1})$和$C_{3h}(\bar{6})$点群推演出的空间群最少。

表1.4　晶系,对称性和空间群

晶系	空间群的数目	点群	空间群的数目
三斜	2	$C_1(1)$	1
		$C_i(\bar{1})$	1
单斜	13	$C_2(2)$	3
		$C_s(m)$	4
		$C_{2h}\left(\frac{2}{m}\right)$	6
正交	59	$D_2(222)$	9
		$C_{2v}(mm2)$	22
		$D_{2h}(mmm)$	28
四方	68	$C_4(4)$	6
		$S_4(\bar{4})$	2
		$C_{4h}\left(\frac{4}{m}\right)$	6
		$D_4(422)$	10
		$C_{4v}(4mm)$	12
		$D_{2d}(\bar{4}2m)$	12
		$D_{4h}\left(\frac{4}{mmm}\right)$	20

续表

晶系	空间群的数目	点群	空间群的数目
三方	25	$C_3(3)$	4
		$S_6(\bar{3})$	2
		$D_3(32)$	7
		$C_{3v}(3m)$	6
		$D_{3d}(\bar{3}m)$	6
六方	27	$C_6(6)$	6
		$C_{3h}(\bar{6})$	1
		$C_{6h}\left(\frac{6}{m}\right)$	2
		$D_6(622)$	6
		$C_{6v}(6mm)$	4
		$D_{3h}(\bar{6}m2)$	4
		$D_{6h}\left(\frac{6}{mmm}\right)$	4
立方	36	$T(23)$	5
		$T_h(m\bar{3})$	7
		$O(432)$	8
		$T_d(\bar{4}3m)$	6
		$O_h(m\bar{3}m)$	10

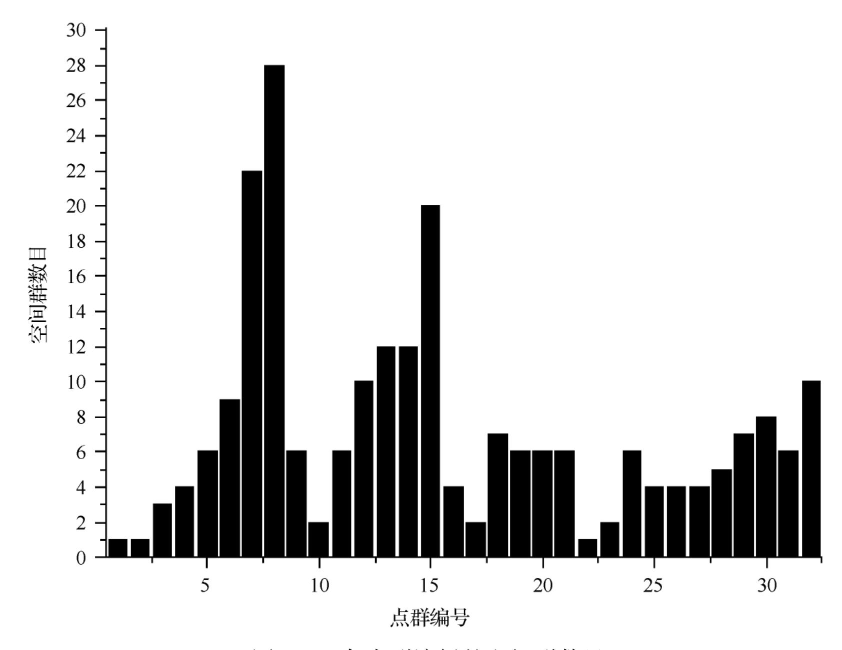


图 1.2　各点群演绎的空间群数目

参 考 文 献

[1] 俞文海. 晶体结构的对称性. 合肥:中国科学技术大学出版社,1991.
[2] Hahn T. International Table for Crystallography. Holland/Boston: D. Reidel Publishing Comp,1983.
[3] 黄昆,韩汝琦. 固体物理学. 北京:高等教育出版社,1988.
[4] 方俊鑫,陆栋. 固体物理学. 上海:上海科学技术出版社,1984.
[5] Cotton F A,刘万春,游效曾. 群论在化学中的应用. 赖伍江译. 福州:福建科学技术出版社,1999.
[6] Koster G F,Dommock J O,Wheeler R G,et al. Properties of the Thirty-Two Point Groups. Cambridge: The M. I. T Press,1963.
[7] 唐有祺. 对称性原理. 北京:科学出版社,1977.

第2章　无机晶体的结构特征和性质

2.1　无机晶体的结构分布特征

2005年,无机晶体结构数据库(inorganic crystal structure database)[1]收集的无机单晶结构晶体共有86308个(包括一种晶体结构由多个作者给出,有差别结构数据的重复情况)。其中,三斜晶系3677个,单斜晶系15613个,正交晶系19195个,四方晶系13257个,三方晶系8732个,六方晶系8200个,立方晶系17634个。

2.1.1　晶体的空间群分布

分析晶体的结构情况,发现晶体数超过1000的晶体的空间群有18种,它们是$P\bar{1}$(No.2),$P2_1/m$(No.11),$C2/m$(No.12),$P2_1/c$(No.14),$C2/c$(No.15),$Pnma$(No.62),$Cmcm$(No.63),$P4/mmm$(No.123),$P4/nmm$(No.129),$I4/mmm$(No.139),$R\bar{3}$(No.148),$R\bar{3}m$(No.166),$R\bar{3}c$(No.167),$P6/mmm$(No.191),$P6_3/mmc$(No.194),$Pm\bar{3}m$(No.221),$Fm\bar{3}m$(No.225)和$Fd\bar{3}m$(No.227)空间群。它们总共包含52087个晶体,占晶体总数的60%。其中,$Pnma$(No.62)空间群,包含晶体6377个;$P2_1/c$(No.14)空间群,包含晶体6173个;$Fm\bar{3}m$(No.225)空间群,包含晶体4920个;$Fd\bar{3}m$(No.227)空间群,包含晶体4205个,这4种空间群的晶体数目为21639,占晶体总数的25%。另外,在230个空间群中,尚有$P4_222$(No.93),$P4_2cm$(No.101)和$I432$(No.211)三个空间群没有无机晶体,$P3_212$(No.153),$P6$(No.168),$P6_2$(No.171),$P6_4$(No.172),$P622$(No.177)和$P432$(No.207)六个空间群只有一个晶体。晶体数目按空间群的分布情况见表2.1,表中No是空间群序号,M是处于该空间群的晶体数目。晶体按空间群的分布情况见图2.1。

表 2.1　各空间群中晶体的分配数目

No	*M*	No	*M*	No	*M*	No	*M*	No	*M*
1	288	33	826	65	468	97	6	129	1101
2	3389	34	39	66	137	98	13	130	116
3	37	35	26	67	59	99	173	131	44
4	469	36	495	68	32	100	68	132	18
5	300	37	17	69	210	101	0	133	20
6	31	38	122	70	282	102	17	134	21
7	206	39	37	71	531	103	7	135	89
8	216	40	63	72	193	104	7	136	798
9	410	41	82	73	24	105	5	137	185
10	110	42	54	74	393	106	3	138	39
11	1015	43	217	75	22	107	75	139	3408
12	2999	44	102	76	32	108	19	140	762
13	400	45	14	77	8	109	29	141	744
14	6173	46	123	78	5	110	30	142	241
15	3244	47	940	79	37	111	21	143	71
16	13	48	8	80	12	112	21	144	72
17	25	49	6	81	29	113	217	145	14
18	98	50	19	82	205	114	67	146	158
19	665	51	160	83	33	115	20	147	168
20	97	52	121	84	29	116	18	148	1208
21	33	53	57	85	110	117	23	149	26
22	23	54	48	86	88	118	29	150	172
23	12	55	508	87	426	119	52	151	28
24	4	56	115	88	397	120	27	152	394
25	32	57	287	89	3	121	111	153	1
26	90	58	527	90	13	122	373	154	109
27	4	59	331	91	12	123	1883	155	121
28	25	60	487	92	177	124	40	156	266
29	210	61	845	93	0	125	36	157	50
30	18	62	6377	94	4	126	53	158	16
31	237	63	1581	95	8	127	394	159	117
32	30	64	616	96	57	128	127	160	571

续表

No	M	No	M	No	M	No	M	No	M
161	312	175	19	189	485	203	153	217	272
162	102	176	928	190	111	204	274	218	281
163	128	177	1	191	1411	205	496	219	42
164	942	178	29	192	157	206	238	220	267
165	137	179	3	193	345	207	1	221	2638
166	2174	180	92	194	2886	208	10	222	3
167	1475	181	28	195	12	209	2	223	445
168	1	182	144	196	16	210	8	224	75
169	28	183	11	197	113	211	0	225	4920
170	10	184	12	198	328	212	89	226	81
171	1	185	118	199	65	213	65	227	4205
172	1	186	691	200	65	214	21	228	23
173	356	187	190	201	86	215	129	229	623
174	111	188	31	202	45	216	962	230	581

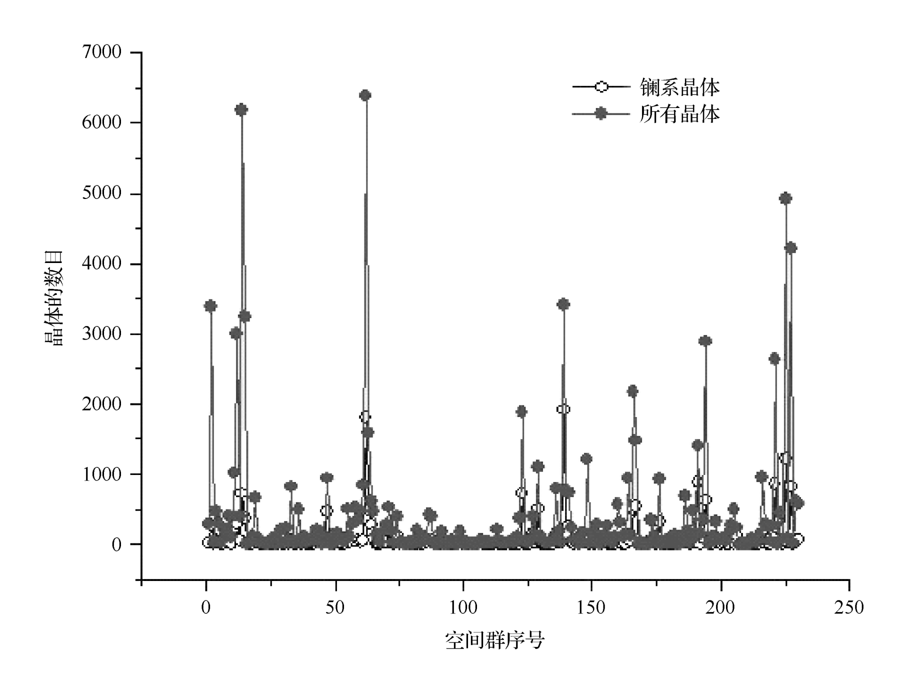


图 2.1　所有晶体和镧系晶体的数目按 230 种空间群的分布情况

2.1.2　晶体的点群分布

每种点群都有若干种对称操作,包含反演对称操作的点群称为具有反演中心的点群,不包括反演对称操作的点群称为无反演中心的点群。因此,根据此性质,点群可以分为两类[2,3]。具有反演中心的点群 11 个,它们是:$C_i(\bar{1})$,$C_{2h}\left(\frac{2}{m}\right)$,$D_{2h}(mmm)$,$C_{4h}\left(\frac{4}{m}\right)$,$D_{4h}\left(\frac{4}{mmm}\right)$,$S_6(\bar{3})$,$D_{3d}(\bar{3}m)$,$C_{6h}\left(\frac{6}{m}\right)$,$D_{6h}\left(\frac{6}{mmm}\right)$,$T_h(m\bar{3})$,$O_h(m\bar{3}m)$;无反演中心的点群 21 个,它们是:$C_1(1)$,$C_2(2)$,$C_s(m)$,$D_2(222)$,$C_{2v}(mm2)$,$C_4(4)$,$S_4(\bar{4})$,$D_4(422)$,$C_{4v}(4mm)$,$D_{2d}(\bar{4}2m)$,$C_3(3)$,$D_3(32)$,$C_{3v}(3m)$,$C_6(6)$,$C_{3h}(\bar{6})$,$D_6(622)$,$C_{6v}(6mm)$,$D_{3h}(\bar{6}m2)$,$T(23)$,$O(432)$,$T_d(\bar{4}3m)$.

具有反演中心的 11 个点群推演出的空间群是 92 个,所包含的晶体数目是 70925 个,约占晶体总数的 82%;无反演中心的 21 个点群推演绎出的空间群是 138 个,所包含的晶体数目仅是 15383 个,约占晶体总数的 18%。各个点群所包含的晶体数列见表 2.2,分布情况见图 2.2。晶体数超过 1000 的晶体的 18 种空间群是由点群 $C_i(\bar{1})$,$C_{2h}\left(\frac{2}{m}\right)$,$D_{2h}(mmm)$,$C_{4h}\left(\frac{4}{m}\right)$,$D_{4h}\left(\frac{4}{mmm}\right)$,$S_6(\bar{3})$,$D_{3d}(\bar{3}m)$,$C_{6h}\left(\frac{6}{m}\right)$,$D_{6h}\left(\frac{6}{mmm}\right)$和 $O_h(m\bar{3}m)$ 推演出的,也就是说,这些空间群完全被包含在具有反演中心的点群推演出的空间群中,它们的晶体数目约占 92 个空间群晶体总数的 73%。统计结果表明:①具有反演中心的点群推演出的空间群容易形成晶体,因此,由这种空间群形成的晶体在已经测得结构的无机晶体中占绝对多数,特别是,少数空间群更容易形成晶体,如 $P\bar{1}$(No.2),$C2/m$(No.12),$P2_1/c$(No.14),$C2/c$(No.15),$Pnma$(No.62),$I4/mmm$(No.139),$P6_3/mmc$(No.194),$Pm\bar{3}m$(No.221),$Fm\bar{3}m$(No.225),$Fd\bar{3}m$(No.227)10 个空间群。每个空间群包含的晶体数目都比较多,其中,最高的是 $Pnma$(No.62)空间群,包含晶体 6377 个;$P2_1/c$(No.14)空间群,包含晶体 6173 个;$Fm\bar{3}m$(No.225)空间群,包含晶体 4920 个;$Fd\bar{3}m$(No.227)空间群,包含晶体 4205 个,10 个空间群所包含的晶体总数达到 40288 个,几乎占全部无机晶体总数的一半。②无反演中心的点群推演出的空间群不容易形成晶体,有些空间群尚没有形成单晶,如 $P4_222$(No.93),$P4_2cm$(No.101),$I432$(No.211)空间群;$P3_212$(No.153),$P6$(No.168),$P6_2$(No.171),$P6_4$(No.172),$P622$(No.177)和 $P432$(No.207)空间群只有一个晶体,它们来源于点群 $D_4(422)$,$C_{4v}(4mm)$,$O(432)$,$D_3(32)$,$C_6(6)$和 $D_6(622)$,这些点群均无反演中心。③晶体的种类分布与晶体的对称性有关,而且

是不均匀的。其中，$C_{2h}\left(\frac{2}{m}\right)$，$D_{2h}(mmm)$，$D_{4h}\left(\frac{4}{mmm}\right)$ 和 $O_h(m\bar{3}m)$ 4 个点群所包含的晶体数最多，每个点群所包含的晶体数都超过 10000 以上，4 个点群所包含的晶体总数为 53016 个，约占所有晶体的 61%。这些结果反映了自然界晶体种类的形成规律和分布特征。

表 2.2　各点群中晶体的分配数目

点群	晶体数	点群	晶体数	点群	晶体数	点群	晶体数
$C_1(1)$	288	$C_4(4)$	116	$S_6(\bar{3})$	1376	$C_{6v}(6mm)$	830
$C_i(\bar{1})$	3389	$S_4(\bar{4})$	234	$D_3(32)$	751	$D_{3h}(\bar{6}m2)$	817
$C_2(2)$	806	$C_{4h}\left(\frac{4}{m}\right)$	1083	$C_{3v}(3m)$	1332	$D_{6h}\left(\frac{6}{mmm}\right)$	4799
$C_s(m)$	863	$D_4(422)$	293	$D_{3d}(\bar{3}m)$	4958	$T(23)$	534
$C_{2h}\left(\frac{2}{m}\right)$	13941	$C_{4v}(4mm)$	436	$C_6(6)$	397	$T_h(m\bar{3})$	1357
$D_2(222)$	97	$D_{2d}(\bar{4}2m)$	979	$C_{3h}(\bar{6})$	111	$O(432)$	196
$C_{2v}(mm2)$	2863	$D_{4h}\left(\frac{4}{mmm}\right)$	10119	$C_{6h}\left(\frac{6}{m}\right)$	947	$T_d(\bar{4}3m)$	1953
$D_{2h}(mmm)$	15362	$C_3(3)$	315	$D_6(622)$	297	$O_h(m\bar{3}m)$	13594

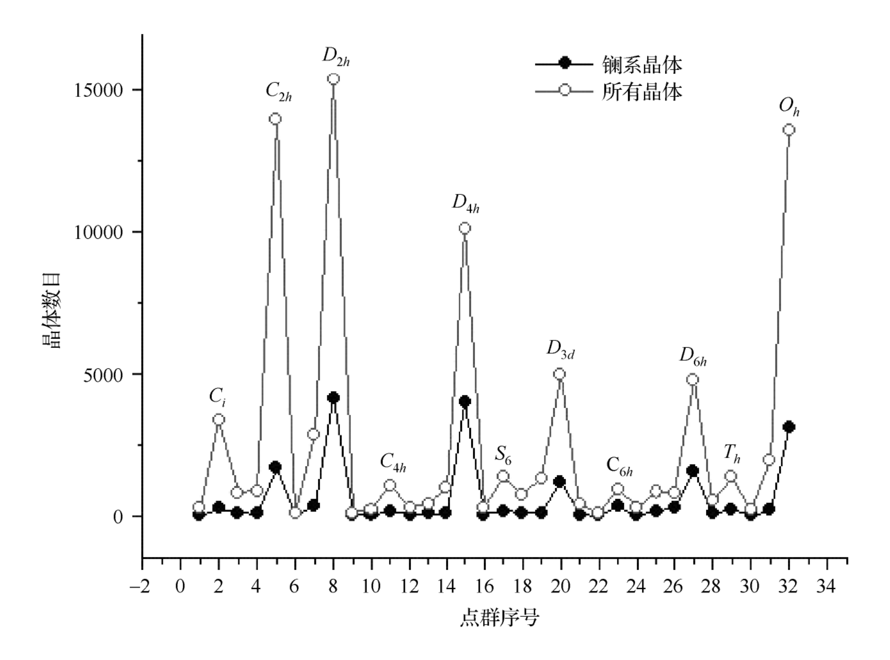


图 2.2　所有晶体和镧系晶体的数目按 32 个点群的分布情况

2.2　稀土无机晶体的结构分析

稀土无机晶体是无机晶体的重要内容之一。在所有晶体中,镧系晶体(晶体中含镧系元素的晶体,镧系元素有 La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu)有 18907 个,含 Y 和 Sc 元素的晶体有 4287 个,稀土无机晶体有 23194 个,约占晶体总数的 27%。其中,含 La 元素的晶体 4526 个,Ce 元素的晶体 1993 个,Pr 元素的晶体 1340 个,Nd 元素的晶体 2076 个,Sm 元素的晶体 1098 个,Eu 元素的晶体 976 个,Gd 元素的晶体 1298 个,Tb 元素的晶体 971 个,Dy 元素的晶体 838 个,Ho 元素的晶体 886 个,Er 元素的晶体 1014 个,Tm 元素的晶体 461 个,Yb 元素的晶体 940 个,Lu 元素的晶体 490 个,Y 元素的晶体 3236 个,Sc 元素的晶体 1051 个。含 La,Y,Nd 和 Ce 元素的晶体较多,占稀土无机晶体总数的 51%,含各元素的晶体的数目分布情况见图 2.3。

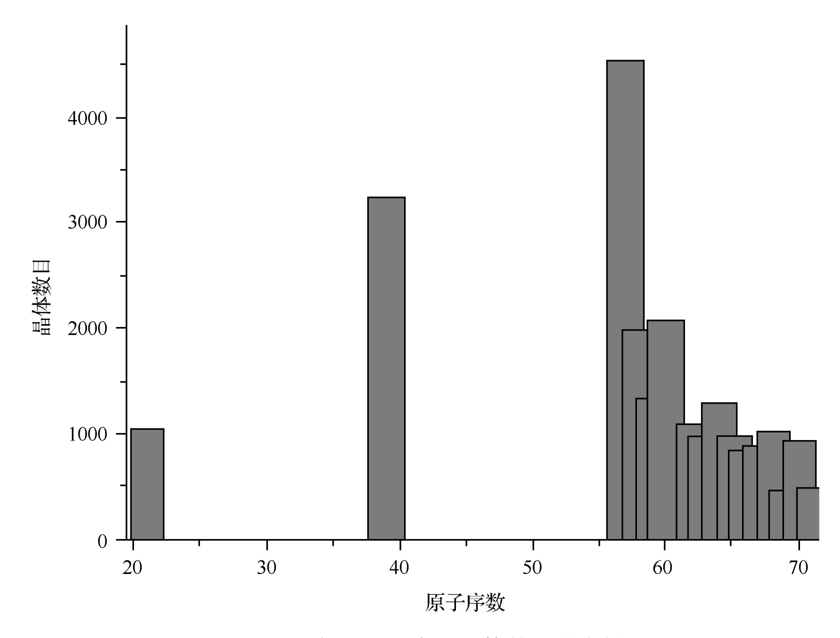


图 2.3　含各稀土元素的晶体数目分布情况

在镧系晶体中,具有反演中心的点群推演出的 92 个空间群所包含的晶体数目是 16937,大约占镧系晶体总数的 90%,无反演中心的点群推演出的空间群所包含的晶体数目仅占 10%左右。镧系晶体分布在各个空间群的数目列于表 2.3～表 2.8,表中符号 №表示空间群的编号。具体分布情况见图 2.4～图 2.17。我们从图和表中的结果可以发现:①镧系晶体的结构特征和其他晶体的结构特征是相似的,主要分布在具有反演中心的点群推演出的空间群之中(图 2.18)。目前,没有

镧系晶体的空间群有 49 个，与其他元素相比，更多的空间群尚没有镧系晶体。例如，84 个空间群没有含 La 元素的晶体，101 个空间群没有含 Ce 元素的晶体，122 个空间群没有含 Pr 元素的晶体，101 个空间群没有含 Nd 元素的晶体，132 个空间群没有含 Sm 元素的晶体，125 个空间群没有含 Eu 元素的晶体，135 个空间群没有含 Gd 元素的晶体，149 个空间群没有含 Tb 元素的晶体，146 个空间群没有含 Dy 元素的晶体，145 个空间群没有含 Ho 元素的晶体，145 个空间群没有含 Er 元素的晶体，157 个空间群没有含 Tm 元素的晶体，136 个空间群没有含 Yb 元素的晶体，153 个空间群没有含 Lu 元素的晶体。也就是说，镧系元素所形成的晶体只占有少数空间群。②在少数空间群的晶体中，镧系晶体的数目超过含其他所有元素的晶体。例如，$Pmmm$（No. 47）总共有 940 个晶体，镧系晶体为 477 个，其他元素晶体为 463 个；$I\frac{4}{mmm}$（No. 139）总共有 3408 个晶体，镧系晶体为 1913 个，其他元素晶体为 1495 个；$P\frac{6}{mmm}$（No. 191）总共有 1411 个晶体，镧系晶体为 885 个，其他元素晶体为 526 个；$Ia\bar{3}$（No. 206）总共有 238 个晶体，镧系晶体为 126 个，其他元素晶体为 112 个。这些结果表明了镧系晶体的结构特点。

表 2.3　镧系晶体分布在三斜和单斜晶系各个空间群中的晶体数目

晶系	点群	No.	晶体数目													
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
三斜	$C_1(1)$	1	5	7	0	1	2	1	2	1	1	0	1	0	0	0
	$C_i(\bar{1})$	2	52	35	21	24	22	27	24	11	9	12	19	2	13	7
单斜	$C_2(2)$	3	0	2	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0
		4	13	11	5	9	6	8	3	2	0	1	2	0	2	2
		5	13	4	0	2	2	1	2	0	0	1	1	0	5	0
	$C_s(m)$	6	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
		7	5	0	0	2	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0
		8	6	3	1	3	2	0	4	1	0	1	4	0	4	2
		9	9	10	5	5	1	1	1	0	0	0	0	1	2	0
	$C_{2h}\left(\frac{2}{m}\right)$	10	4	2	0	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0
		11	44	25	17	17	12	10	17	8	14	12	10	9	8	4
		12	58	38	10	26	20	17	20	19	10	20	28	6	15	2
		13	4	9	4	9	0	6	5	1	4	2	7	1	4	6
		14	180	93	62	92	38	43	47	21	21	32	36	8	28	21
		15	72	37	34	60	21	22	30	15	18	18	15	8	27	5

表 2.4　镧系晶体分布在正交晶系各个空间群中的晶体数目

点群	No.	晶体数目													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	16	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	18	2	3	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	19	6	7	3	9	5	1	3	2	2	1	6	1	1	0
$D_2(222)$	20	5	0	1	3	1	0	1	1	1	1	1	0	2	0
	21	0	2	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0
	22	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	25	1	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2	0
	26	4	1	0	4	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	28	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	29	6	3	1	2	1	0	0	0	0	0	2	0	0	0
	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	31	3	2	1	4	0	2	1	0	1	1	0	0	1	1
	32	0	0	1	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0
	33	13	7	6	14	7	3	4	1	2	4	6	2	5	1
	34	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	1	1	0
	35	0	1	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$C_{2v}(mm2)$	36	15	5	1	3	3	5	5	5	4	1	9	2	1	2
	37	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	38	1	3	2	5	4	1	2	10	5	3	4	2	0	0
	39	4	4	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	40	1	1	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	41	5	0	1	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	42	0	1	0	2	6	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	43	2	1	4	4	0	2	1	3	3	0	0	0	0	0
	44	5	2	1	1	0	2	0	0	0	0	2	0	3	2
	45	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1
	46	7	0	2	5	1	1	1	4	1	2	1	0	0	0

续表

点群	No.	晶体数目													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$D_{2h}(mmm)$	47	102	1	82	93	54	19	37	3	10	12	40	8	14	2
	48	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	49	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	50	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	51	4	1	1	2	1	1	4	0	2	0	0	1	2	0
	52	1	0	1	2	0	1	1	0	2	1	1	0	2	0
	53	2	1	0	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	54	5	2	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	55	19	6	5	16	9	9	5	4	2	5	6	1	6	6
	56	14	1	2	11	1	0	3	0	0	0	0	0	1	0
	57	19	4	2	6	7	5	4	3	7	2	2	1	0	1
	58	5	3	4	4	8	1	11	2	3	1	4	0	3	0
	59	13	12	7	3	8	5	6	0	2	5	6	0	4	2
	60	5	3	1	5	1	3	7	1	2	0	5	1	3	3
	61	8	8	2	5	4	7	5	1	2	2	3	1	6	1
	62	537	94	173	202	111	77	91	137	69	66	83	45	81	33
	63	45	33	34	63	32	30	24	65	35	41	38	8	20	12
	64	217	5	4	24	6	6	3	1	0	1	1	1	1	1
	65	40	12	26	18	4	1	6	9	17	10	13	2	4	6
	66	5	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
	67	1	2	0	1	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0
	68	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	69	40	4	8	4	5	6	0	0	0	0	0	0	0	0
	70	4	3	0	3	0	11	2	3	0	1	3	0	2	3
	71	31	22	8	17	4	7	17	17	14	24	22	11	9	3
	72	12	0	4	1	2	1	0	2	2	1	5	3	0	0
	73	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	74	23	11	6	24	5	11	12	8	4	8	4	3	5	0

表 2.5　镧系晶体分布在四方晶系各个空间群中的晶体数目

点群	No.	晶体数目													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$C_4(4)$	75	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	76	4	4	4	2	2	0	1	0	1	0	0	0	0	0
	77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	79	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	80	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_4(\bar{4})$	81	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	82	4	0	0	1	1	0	1	1	0	0	0	0	1	0
$C_{4h}\left(\frac{4}{m}\right)$	83	15	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	84	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	85	0	1	0	1	1	5	3	0	0	0	0	0	0	0
	86	6	3	1	7	4	1	0	1	0	0	0	0	0	0
	87	11	3	5	4	4	3	3	1	3	10	4	3	9	3
	88	24	3	1	7	1	6	5	5	2	0	1	0	3	3
$D_4(422)$	89	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	90	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	91	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	92	6	3	4	4	1	1	3	2	2	1	2	1	0	2
	93	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	94	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	95	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	96	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	97	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	98	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
$C_{4v}(4mm)$	99	3	5	2	3	0	3	0	0	0	0	0	1	0	2
	100	4	2	2	3	2	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	101	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	102	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
	103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	104	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	105	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	106	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	107	6	2	2	2	1	1	0	1	0	0	0	1	0	0
	108	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	109	5	1	2	2	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0
	110	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

续表

点群	No.	晶体数目													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$D_{2d}(\bar{4}2m)$	111	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	112	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	113	11	1	3	6	3	2	4	3	1	1	1	0	1	1
	114	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	3	0
	115	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	116	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	117	1	0	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0
	118	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
	119	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	120	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	121	2	1	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
	122	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$D_{4h}\left(\frac{4}{mmm}\right)$	123	255	23	101	91	54	29	59	16	16	19	23	6	22	13
	124	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	125	1	3	2	2	0	0	3	0	0	1	0	1	0	0
	126	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	127	34	21	7	18	7	5	9	7	9	8	7	6	3	8
	128	2	0	1	2	2	0	0	5	3	2	8	1	0	3
	129	136	67	33	66	27	11	62	32	15	21	16	6	5	5
	130	4	4	1	1	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0
	131	2	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	1
	132	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	133	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	134	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	135	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	0	1
	136	9	12	15	38	0	2	4	10	6	9	24	6	5	8
	137	2	11	0	5	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0
	138	10	0	4	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	139	614	251	92	288	74	70	138	106	67	76	66	20	37	14
	140	43	21	30	29	4	8	6	7	4	2	2	1	2	1
	141	37	30	12	32	13	14	23	20	21	9	20	7	14	13
	142	7	2	5	3	2	10	1	2	0	0	3	0	4	2

表 2.6　镧系晶体分布在三方晶系各个空间群中的晶体数目

点群	No.	晶体数目													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$C_3(3)$	143	3	2	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0
	144	8	3	3	2	3	1	1	1	0	0	1	1	0	0
	145	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	146	1	7	0	0	0	0	2	0	1	1	2	1	2	1
$S_6(\bar{3})$	147	9	5	0	4	0	2	2	0	0	0	4	0	0	1
	148	40	14	6	8	4	12	4	7	1	8	10	2	15	7
$D_3(32)$	149	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	150	49	2	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
	151	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	1
	152	7	5	2	3	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0
	153	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	154	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	155	2	2	0	6	0	4	7	1	3	0	1	0	2	2
$C_{3v}(3m)$	156	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	157	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
	158	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	159	3	0	0	2	1	0	0	0	1	0	3	0	1	0
	160	18	22	2	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0
	161	21	5	3	1	1	1	2	1	1	2	1	1	4	2
$D_{3d}(\bar{3}m)$	162	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0
	163	5	1	0	0	0	0	0	0	1	0	3	0	1	1
	164	18	16	9	12	7	18	11	4	1	3	4	3	18	2
	165	28	4	2	3	0	0	2	0	2	1	0	0	0	0
	166	44	51	42	72	49	16	36	37	17	35	28	5	31	28
	167	391	27	25	13	4	7	4	10	3	16	4	5	19	10

表 2.7　镧系晶体分布在六方晶系各个空间群中的晶体数目

点群	No.	晶体数目													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$C_6(6)$	168	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	169	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	170	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	171	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	172	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	173	25	6	4	4	2	7	0	0	3	1	1	3	3	1
$C_{3h}(\bar{6})$	174	1	2	1	4	1	2	2	0	1	4	4	2	3	1
$C_{6h}\left(\frac{6}{m}\right)$	175	0	2	0	0	1	0	2	0	0	1	0	0	0	0
	176	69	35	45	46	23	40	14	9	10	8	8	6	7	4
$D_6(622)$	177	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	178	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	179	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	180	2	2	0	3	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	181	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	182	2	2	1	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0
$C_{6v}(6mm)$	183	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	184	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	185	3	0	0	1	0	0	0	1	2	3	2	2	6	6
	186	32	12	9	14	7	18	5	2	6	4	4	2	17	4
$D_{3h}(\bar{6}m2)$	187	1	3	0	2	4	2	3	2	1	2	2	1	7	3
	188	2	2	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0
	189	24	17	11	17	10	5	26	12	17	20	12	9	18	4
	190	4	7	1	1	1	0	0	2	0	2	5	0	1	1
$D_{6h}\left(\frac{6}{mmm}\right)$	191	136	111	59	81	63	34	57	52	70	61	51	47	31	32
	192	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	193	12	3	0	8	0	3	18	7	5	9	11	3	8	0
	194	85	76	22	45	29	53	67	45	39	47	45	20	36	21

表 2.8　镧系晶体分布在立方晶系各个空间群中的晶体数目

点群	No.	晶体数目													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$T(23)$	195	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0
	196	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	197	4	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	198	9	5	1	1	0	4	0	0	0	0	2	0	3	0
	199	3	0	1	1	5	3	4	3	3	2	2	2	2	2
$T_h(m\bar{3})$	200	0	0	0	0	1	0	1	0	0	2	2	2	3	0
	201	3	14	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1
	202	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	203	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	204	20	22	1	8	1	11	2	1	1	1	0	0	10	6
	205	0	2	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0
	206	1	6	5	1	9	7	16	1	10	11	14	11	32	2
$O(432)$	207	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	208	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	209	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	210	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	211	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	212	0	0	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	213	1	2	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	214	5	0	1	0	0	0	2	1	0	0	0	0	1	0
$T_d(\bar{4}3m)$	215	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0
	216	0	3	1	1	1	2	9	6	12	7	12	9	9	7
	217	3	3	4	3	2	4	4	0	1	0	0	1	5	0
	218	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	219	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	220	20	21	6	10	14	12	5	3	2	1	1	3	8	2
$O_h(m\bar{3}m)$	221	196	100	50	55	48	33	53	47	51	45	57	45	53	29
	222	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	223	9	6	2	4	2	13	3	0	0	1	0	0	2	1
	224	1	1	1	2	2	2	1	0	0	1	0	0	0	1
	225	135	223	63	75	103	63	79	66	66	68	81	51	96	49
	226	7	4	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0
	227	63	95	54	91	57	26	85	44	71	53	59	24	62	34
	228	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	229	4	3	1	3	4	10	4	9	5	4	2	3	6	4
	230	6	0	4	5	3	2	17	8	2	2	4	0	4	8

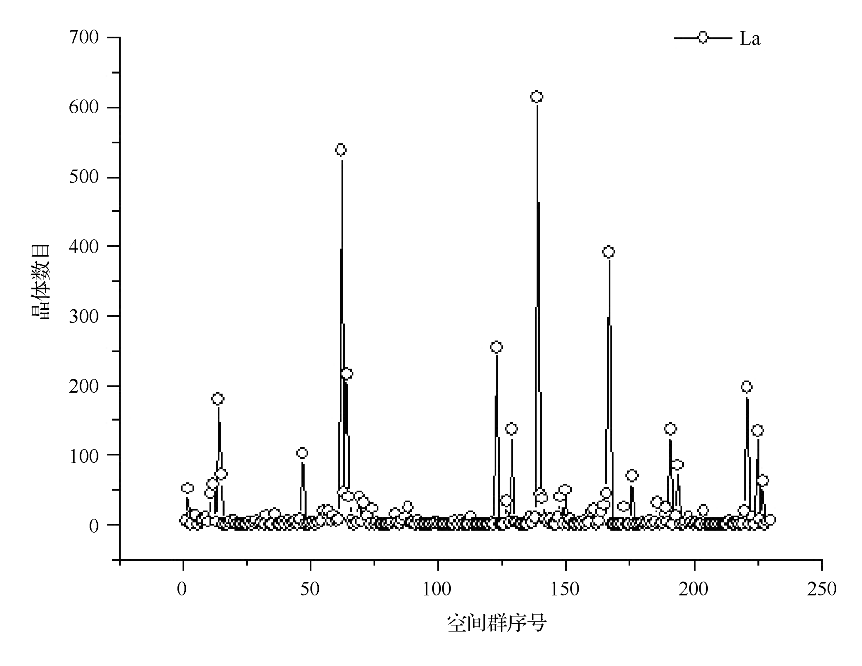


图 2.4　La 元素晶体随空间群的分布情况

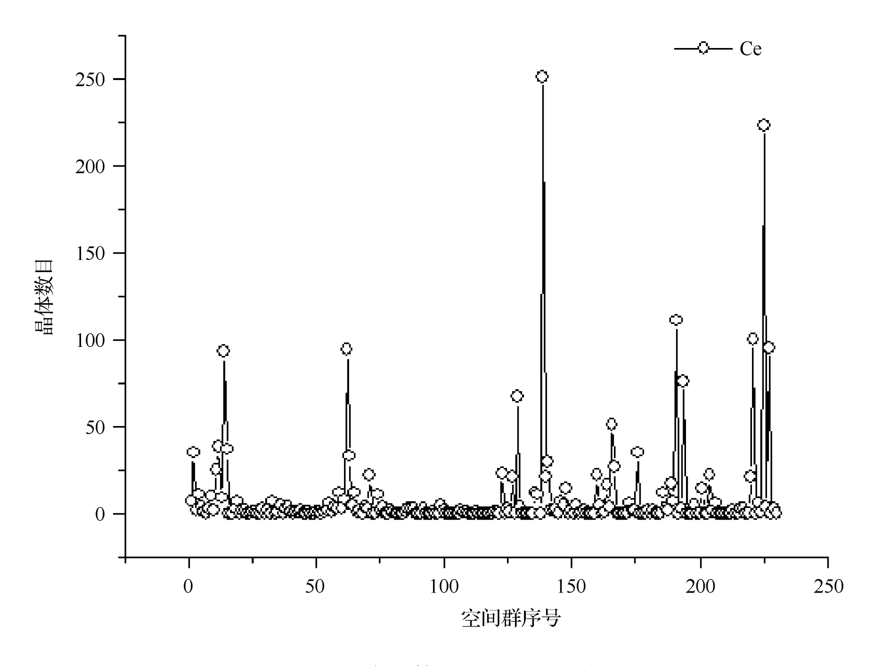


图 2.5　Ce 元素晶体随空间群的分布情况

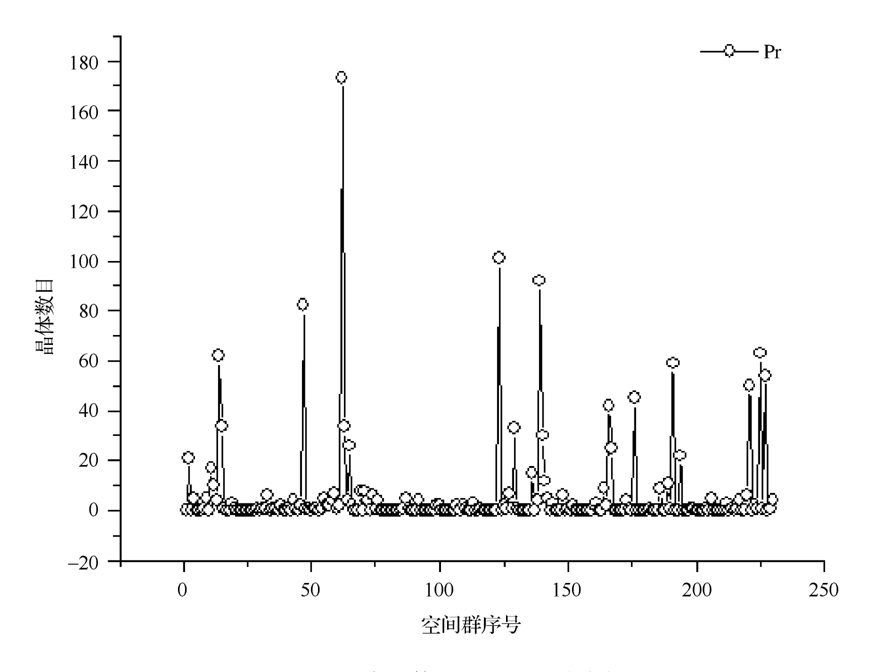


图 2.6　Pr 元素晶体随空间群的分布情况

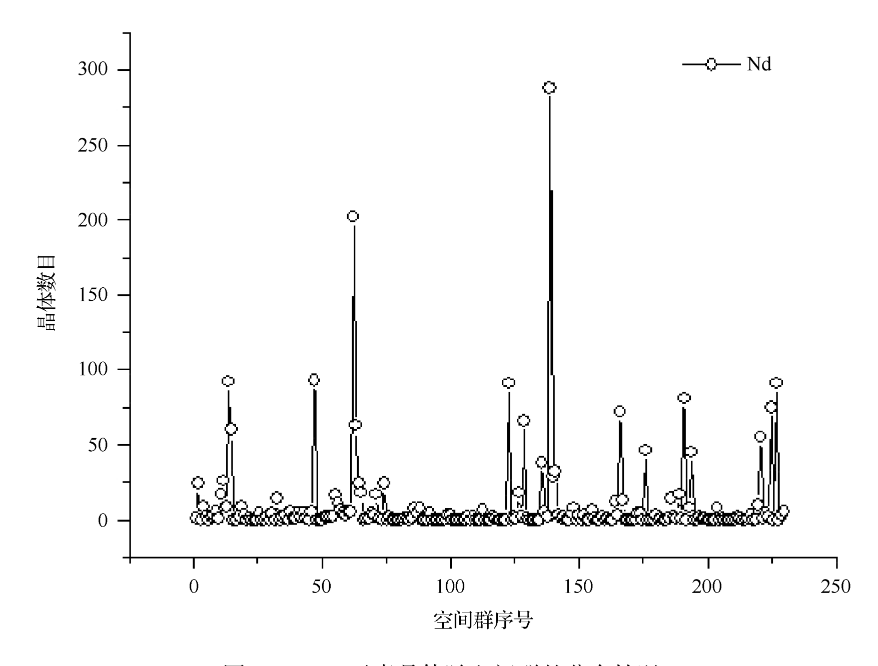


图 2.7　Nd 元素晶体随空间群的分布情况

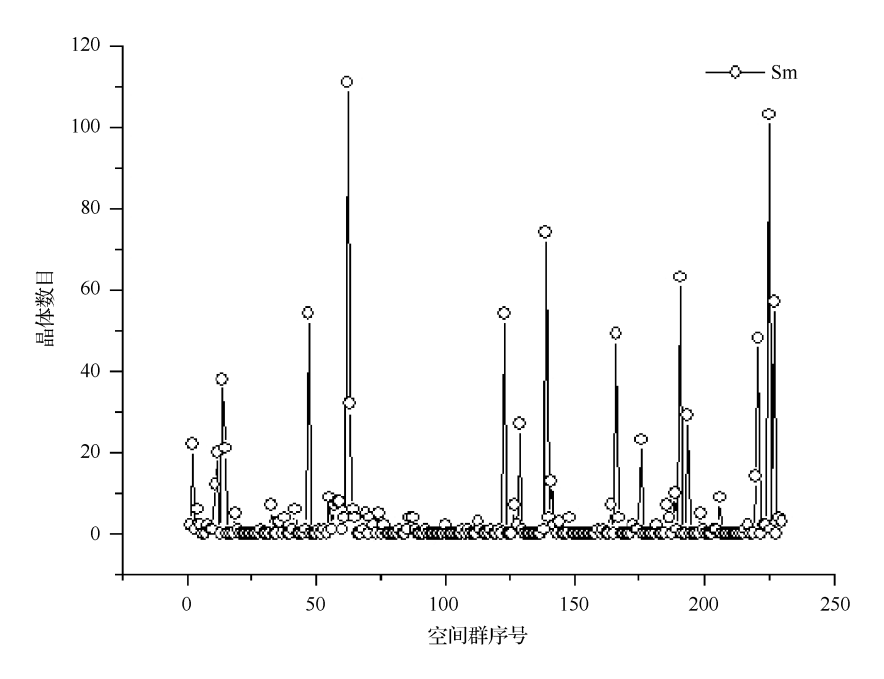


图 2.8　Sm 元素晶体随空间群的分布情况

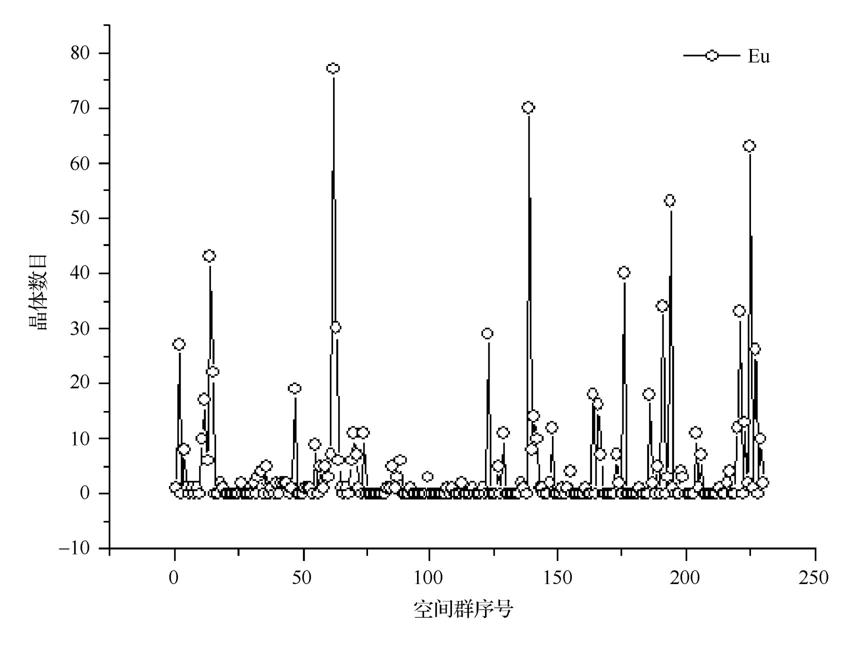


图 2.9　Eu 元素晶体随空间群的分布情况

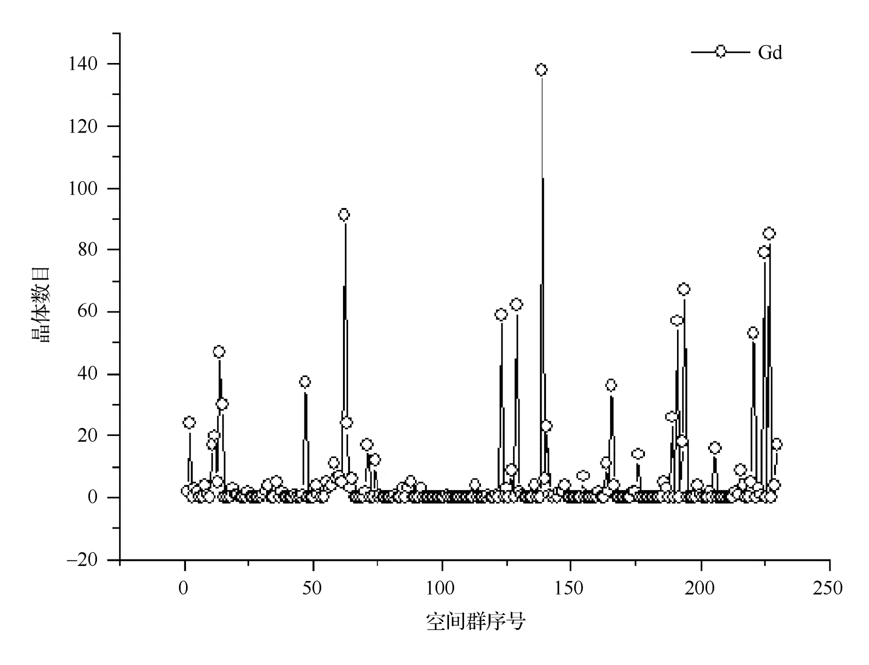


图 2.10　Gd 元素晶体随空间群的分布情况

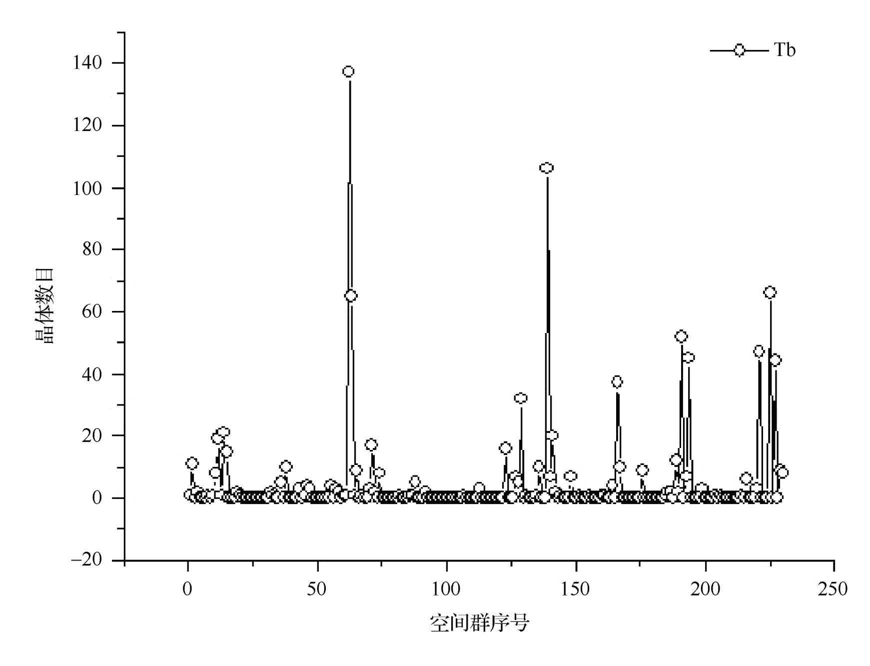


图 2.11　Tb 元素晶体随空间群的分布情况

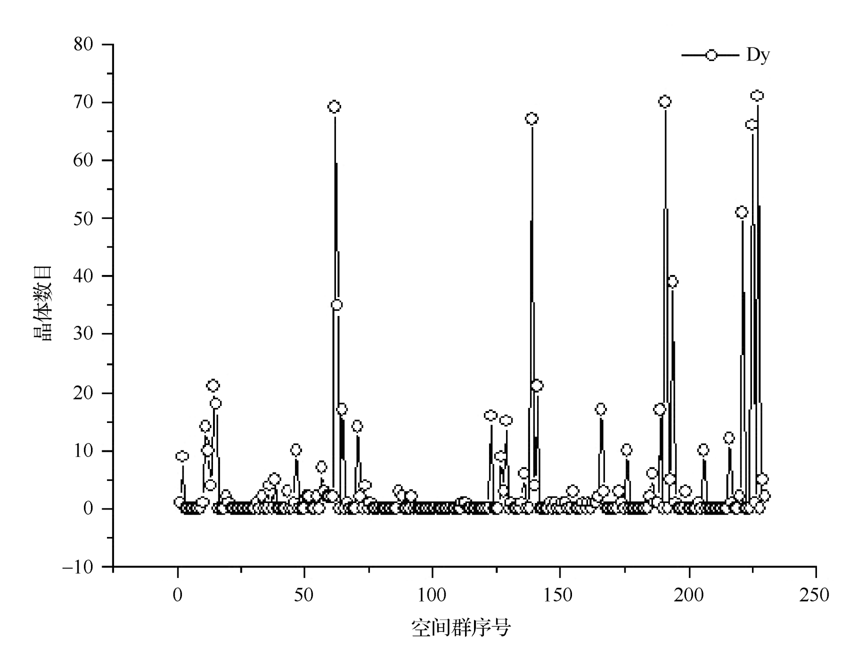


图 2.12　Dy 元素晶体随空间群的分布情况

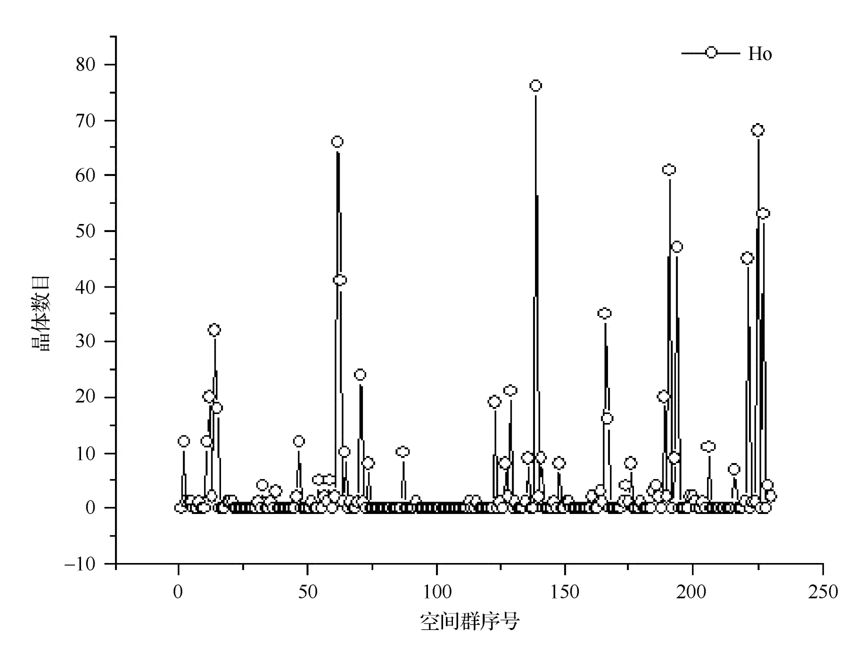


图 2.13　Ho 元素晶体随空间群的分布情况

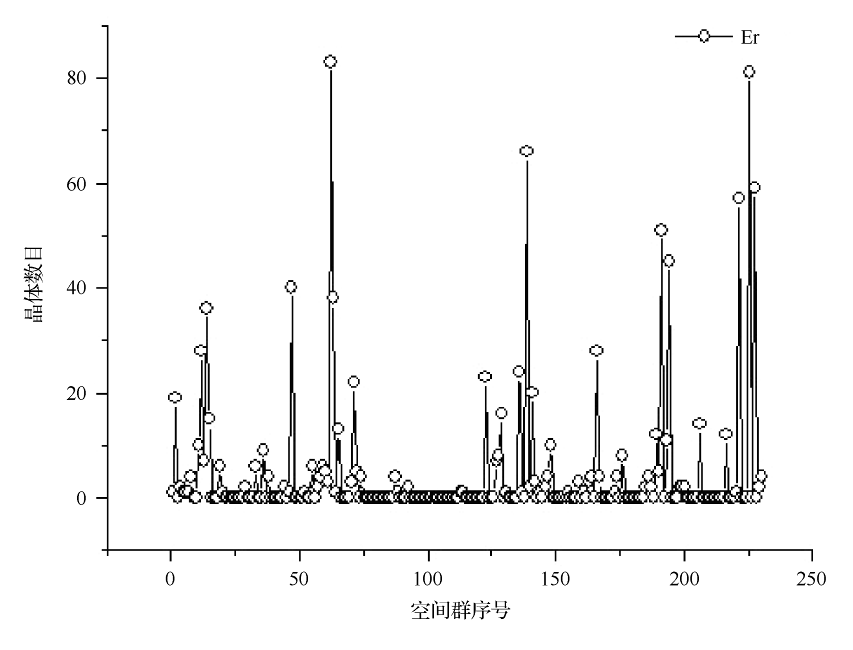


图2.14 Er元素晶体随空间群的分布情况

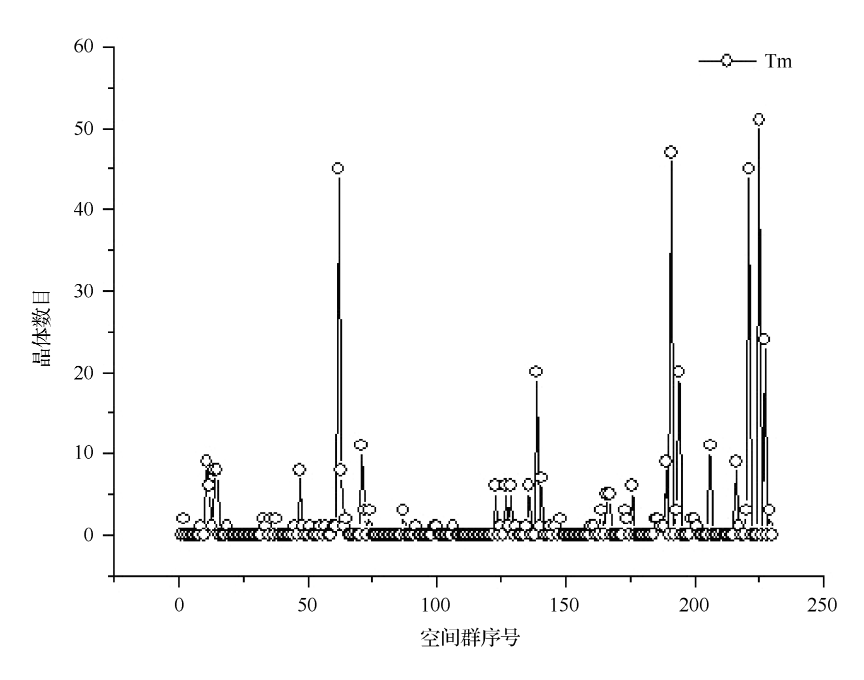


图2.15 Tm元素晶体随空间群的分布情况

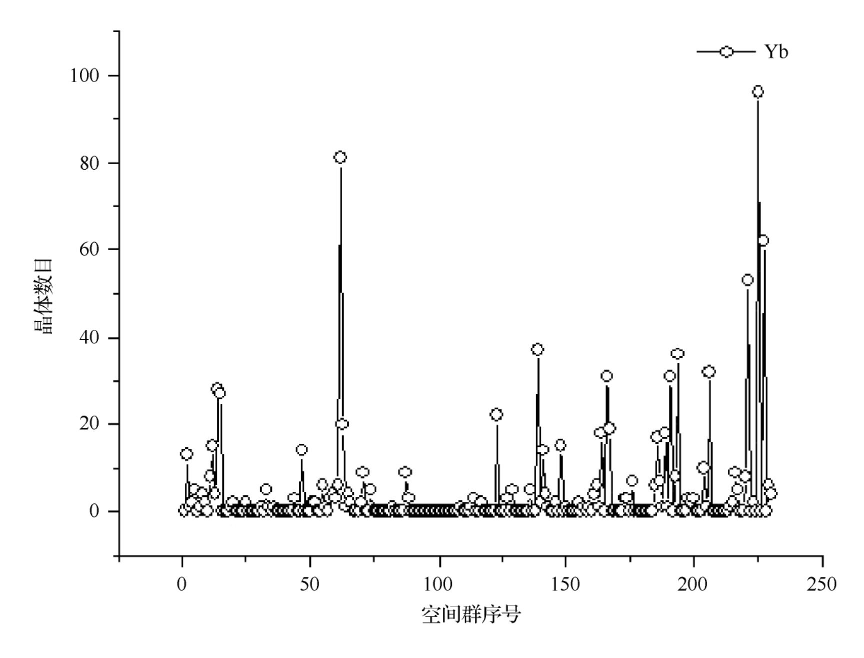


图 2.16　Yb 元素晶体随空间群的分布情况

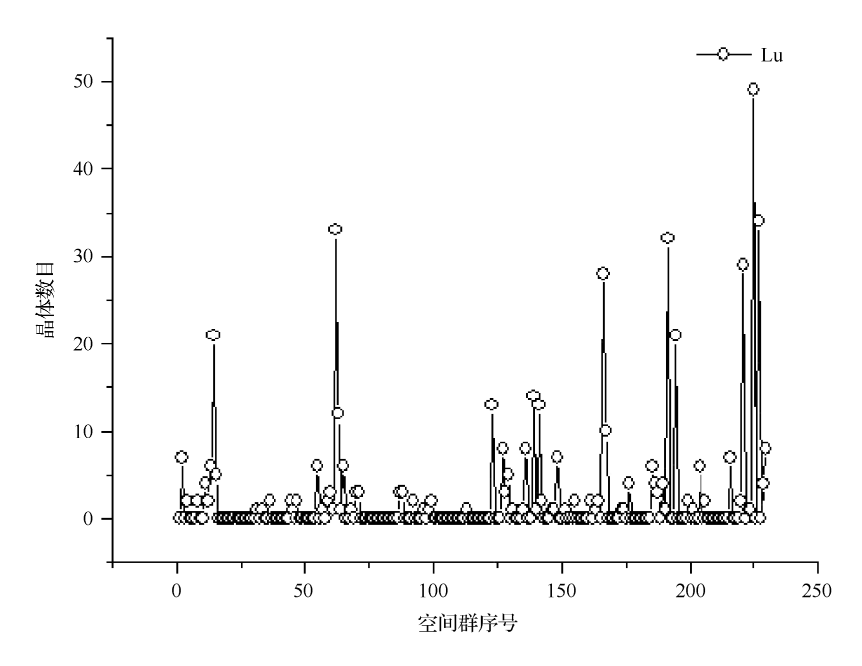


图 2.17　Lu 元素晶体随空间群的分布情况

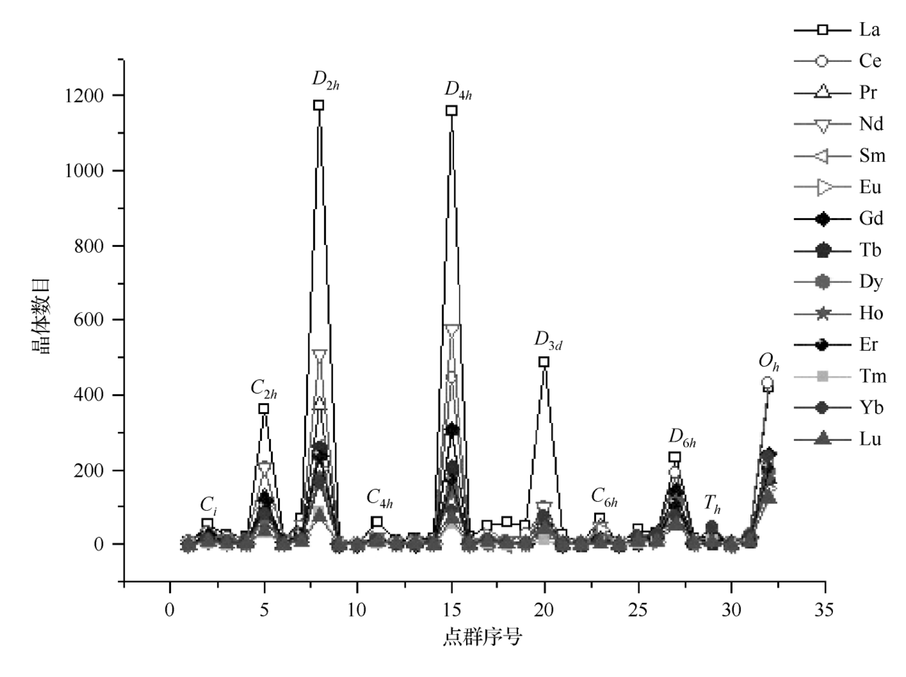


图 2.18　镧系晶体按点群的分布情况

2.3　晶体的结构和性质关系

无机晶体具有很多独特的物理性质,包括电学性质,光学性质,热学性质,力学性质等,这些性质在工业,国防和科学技术领域具有重要的应用。因此,具有独特物理性质的无机晶体称作功能晶体。功能晶体可分为两种类型:一种是晶体结构决定晶体性质的晶体,称为结构功能晶体。例如,产生压电效应的晶体,产生热电效应的晶体,产生光学非线性效应的晶体等。

(1) 无反演中心的 21 个点群 [C_1(1),C_2(2),C_s(m),D_2(222),C_{2v}($mm2$),C_4(4),S_4($\bar{4}$),D_4(422),C_{4v}($4mm$),D_{2d}($\bar{4}2m$),C_3(3),D_3(32),C_{3v}($3m$),C_6(6),C_{3h}($\bar{6}$),D_6(622),C_{6v}($6mm$),D_{3h}($\bar{6}m2$),T(23),O(432),T_d($\bar{4}3m$)] 推演出的各个空间群构成的晶体原则上具有压电效应,但是 O(432) 点群不具有这种性质。

(2) 无反演中心的 21 个点群推演出的晶体原则上具有二阶非线性光学效应,但是在 Kleinman 对称关系的近似下,D_4(422),D_6(622) 和 O(432) 三个点群不具有这种性质[4,5]。

(3) 无反演中心的点群中有 10 个具有点群对称性的晶体 [C_1(1),C_2(2),C_s(m),C_{2v}($mm2$),C_4(4),C_{4v}($4mm$),C_3(3),C_{3v}($3m$),C_6(6),C_{6v}($6mm$)] 具有热

电效应。

另一种是功能离子借助于它在晶体中的对称性而发挥离子功能的晶体[6,7]，如激光晶体材料，发光材料等。这些晶体的发光中心主要是稀土离子，稀土离子的发光过程主要取决于4f-4f跃迁，这种跃迁在自由离子状态是宇称禁戒的，而在晶体中，稀土离子在奇次晶场的作用下，其4f组态的状态与相反宇称的5d和5g状态发生混淆，宇称禁戒被解除，4f-4f电偶极跃迁发生。因此，稀土离子的发光特征要求它们在晶体中具有局部点对称性，晶体场的势能作用必须含有奇次势能相。

具有反演中心的11个点群不存在奇次晶体场势能相，不能产生4f-4f电偶极跃迁。它们分别是：$C_i(\bar{1})$，$C_{2h}\left(\dfrac{2}{m}\right)$，$D_{2h}(mmm)$，$C_{4h}\left(\dfrac{4}{m}\right)$，$D_{4h}\left(\dfrac{4}{mmm}\right)$，$S_6(\bar{3})$，$D_{3d}(\bar{3}m)$，$C_{6h}\left(\dfrac{6}{m}\right)$，$D_{6h}\left(\dfrac{6}{mmm}\right)$ $T_h(m\bar{3})$ $O_h(m\bar{3}m)$；

具有 $k=1,3,5,7$ 奇次晶体场势能相的点群有10个，它们分别是：$C_1(1)$，$C_2(2)$，$C_s(m)$，$C_{2v}(mm2)$，$C_4(4)$，$C_{4v}(4mm)$，$C_3(3)$，$C_{3v}(3m)$，$C_6(6)$，$C_{6v}(6mm)$；

具有 $k=3,5,7$ 奇次晶场体势能相的点群有6个，它们分别是：$D_{2d}(\bar{4}2m)$ $S_4(\bar{4})$，$C_{3h}(\bar{6})$，$D_{3h}(\bar{6}m2)$，$D_3(32)$，$D_2(222)$；

具有 $k=3,7$ 奇次晶场体势能相的点群有2个，它们分别是：$T(23)$，$T_d(\bar{4}3m)$；

具有 $k=5,7$ 奇次晶场体势能相的点群有1个：$D_4(422)$；

具有 $k=7$ 奇次晶场体势能相的点群有1个：$D_6(622)$；

点群 $O(432)$ 没有奇次晶场体势能相。

稀土离子在晶体中的发光行为与晶体的晶系，空间群无关，只与稀土离子或者晶体所取代离子的局部点对称性有关。例如，Nd:$Y_3Al_5O_{12}$ 晶体是著名的激光晶体，$Y_3Al_5O_{12}$ 晶体空间群为 $Ia\bar{3}d$（No. 230)，是由 $O_h(m\bar{3}m)$ 点群推演出的空间群，属于立方晶系。但是，Nd离子取代的是Y离子，Y离子在晶体中的局部对称性是 $D_2(222)$，所以，Nd离子能够发生4f-4f电偶极跃迁使Nd:$Y_3Al_5O_{12}$ 成为优良的激光晶体。另外，大多数优良的发光材料的稀土离子处于奇次晶场体势能相较多的点群中。例如，Eu:Y_2O_3 晶体是发红光的优质发光材料，四分之三的Y离子占据 $C_2(2)$ 对称性，四分之一的Y离子占据 $S_6(\bar{3})$ 对称性，因此，发光中心的主要局部对称性是 $C_2(2)$ 对称性。又如，YVO_4 的发光中心的局部对称性是 $D_{2d}(\bar{4}2m)$，La_2O_2S 的发光中心的局部对称性是 $C_{3v}(3m)$，$LaMgAl_{11}O_{19}$ 的发光中心的局部对称性是 $C_{2v}(mm2)$ 等。

总之，晶体的结构特征可以作为晶体性质的判据，定性地确定某类晶体应该具有什么样的性质。但是，它不能定量地给出晶体所体现的这种性质的大小。为了做到这点必须要建立反映某种性质的物理参数与晶体微观结构参数的定量关系，

我们将在第 3～6 章介绍无机晶体某些性质的定量计算方法和结果。

参考文献

[1] FIZ/NIST. Inorganic Crystal Structure Database,2005.
[2] 俞文海. 晶体结构的对称性. 合肥:中国科学技术大学出版社,1991.
[3] 唐有祺. 对称性原理. 北京:科学出版社,1977.
[4] 李荫远,杨顺华. 非线性光学. 北京:科学出版社,1974.
[5] 薛冬峰. 晶体的化学键和非线性光学效应. 长春:中国科学院长春应用化学研究所博士论文,1998.
[6] 张思远. 稀土离子的光谱学. 北京:科学出版社,2008.
[7] Judd B R. Phys. Rev.,1962,127:750.

第 3 章　无机晶体的晶格能

晶格能是晶体非常重要的一个物理量，它决定晶体的很多性质，如力学性质，热学性质等，因此，长期以来人们对晶格能进行了包括实验和理论两方面的大量研究。本章重点介绍确定晶格能的各种实验方法和理论方法，特别是我们最近提出的晶体化学键介电理论方法，并且以此为基础进一步讨论晶体由晶格能导致的其他物理性质。

晶格能又叫点阵能，是指在开氏(Kelvin)温标 0 度时，1mol 离子化合物的正、负离子由相互分离的气态结合形成离子晶体时所释放的能量。对于 M_nX_m 型晶体，若用化学反应式表示，晶格能相当于反应(3.1)的能量改变量[1,2]。

$$nM^{\beta m+}(g) + mX^{\beta n-}(g) \rightarrow M_nX_m(s) + U_{tot} \tag{3.1}$$

(β：为说明两离子价态而设置的公共乘数)

也有文献将晶格能定义为将 1mol 离子化合物分解为相应气态离子所需的能量，这种定义和上述定义没有实质的区别。鉴于人们对相变过程初始态选择或者对吸、放热理解的不同，其取值根据习惯不同，有取正值的，也有取负值的。本书晶格能均取正值，对文献中的数据、公式也给予相应的校正。

晶格能对应着晶体的各种离子由气态到固态相变过程中(或反之)的能量变化，反映晶体中质点间的作用能，换句话说，它反映晶体中质点微粒间结合力的大小。晶格能越大，表示离子间的相互作用越强，离子结合越牢固，晶体就越稳定。对晶体来说，晶格能是一个重要的热化学数据，它可以反映晶体的结构、组成特征、稳定性、力学及热学等物理性质。简单晶体的晶格能可以通过波恩-哈伯循环(Born-Haber)测定，复杂晶体的晶格能的实验测定非常困难，因此，人们通过晶格能和结构、物理参量的关系，提出了很多计算晶体晶格能方法。本章着重介绍几种确定晶体晶格能的实验方法和计算方法，并重点说明计算晶格能的晶体化学键的介电理论方法，特别是对复杂晶体作了较详细的论述。

3.1　晶格能的实验方法

直接对晶体晶格能进行实验上的测定是不可能的。事实上，晶体的分解产物总是气态原子，而不是晶格能定义要求的产物——气态离子。但是，基于热力学第一定律，晶体晶格能可以采用由试验确定的热力学数据，通过一定热化学循环过程，由试验间接测定[1~8]。该热化学循环方法首先由波恩和哈伯等提出，故人们称

为波恩-哈伯循环。

其晶格能可通过下面所示的波恩-哈伯循环过程计算[7,8]。

以 NaCl 晶体为例，见循环过程图(图 3.1)。

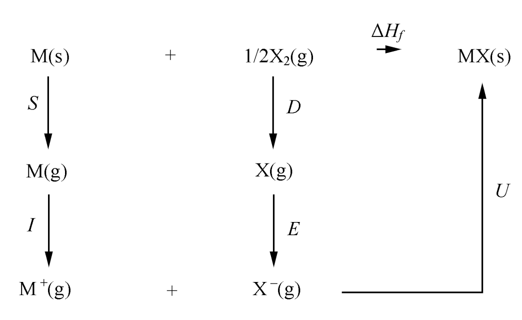


图 3.1　循环过程图

图 3.1 中：

S：Na 的升华热，108kJ/mol。

D：Cl_2 的解离能，$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl^-(g)$，244 kJ/mol。

I：Na 的电离能，496 kJ/mol。

E：Cl 原子的电子亲和能，$Cl(g) + e \rightarrow Cl^-(g)$，−349 kJ/mol。

ΔH_f：NaCl 的标准生成焓，−411 kJ/mol。

晶体的晶格能可由式(3.2)求得

$$\Delta H_f = S + I + \frac{1}{2}D + E + U$$

$$-411 = 108 + 0.5 \times 244 + 496 - 349 + U$$

$$U = -788\text{kJ/mol} \tag{3.2}$$

利用上面的数据得到 NaCl 晶体的晶格能为 788kJ/mol，事实上，根据波恩-哈伯循环计算晶格能时，不同作者所用的电子亲和能等数值不完全相同，所得晶格能数值也略有差异。由于实验是多步进行的，故不可避免地引入相对较大的误差范围。

3.2　晶格能的理论计算方法

由于晶体总是直接分解为原子，而不是定义要求的气态离子，直接对晶体晶格能进行测定是不可能的，特别是对复杂晶体。因此，在现代材料科学研究中，晶格能的理论计算和估计已成为人们的迫切需求。经过长期探索和努力，人们从物质微粒间作用力(势能)或一些经验规律出发，已经发展了多种行之有效的晶格能计算方法。一些成熟的计算方法早已见著于各种教科书，这里我们重点介绍几种主要的影响比较大的常用方法。

3.2.1 Born-Lande 方程

晶体中离子的周期排列是无限且有规律的,计算离子晶体的晶格能时,离子间的电磁作用及万有引力作用很小可以忽略,宏观的大块晶体可以忽略表面离子的影响,这时晶体的晶格能大致分为四类[6,9]。

$$E_{latt} = E_{el} - E_{r} + E_{d} - E_{0} \tag{3.3}$$

式中,E_{el} 是静电作用(库仑)能;E_{r} 是排斥能;E_{d} 是范德华作用能;E_{0} 是零点能。在离子晶体中,E_{d} 和 E_{0} 都很小,并且二者符号相反,它们的总和可以忽略。离子晶体中的主要化学键是离子键,离子间最主要的作用是静电库仑吸引、排斥及近邻离子间电子壳层排斥作用,相应地 $E_{el} - E_{r}$ 基本上能够很好地说明晶格能的大小。但是,对于比表面积较大的材料,如纳米超微颗粒,研究它们的聚合能时,表面能基本已经是主导因素,这类材料的晶格能计算需要另外方法。

确定由离子组成的大块晶体的能量时,首先需要讨论正负粒子间的势能函数。稳定的离子固体中,微粒间吸引力与排斥力达到平衡。描述这种状态的势能函数早在 1785 年就被提出,其表达式为如下形式[3]

$$\Phi = \frac{a}{r^{m}} - \frac{b}{r^{n}} \tag{3.4}$$

式中,第一项和第二项分别代表离子间的吸引作用和排斥作用,a, b, m, n 为常数,$a > b > 0$ $m < n$;势能随离子间的距离呈指数变化。

我们知道,正负离子由于异性电荷的吸引作用而相互靠近,当两离子接近到一定程度时,它们的电子云发生重叠,会产生强烈的排斥作用。根据托马斯—费米统计,电子的动能正比于电子云密度的 2/3 次方。相邻离子接近时,电子云重叠使电子云密度增加,从而使动能增加,表现为强烈的排斥作用[10],最终排斥作用和吸引作用达到平衡状态。

Born 和 lande 提出,由正负离子组成的晶体,离子间作用力除库仑力外还有随距离变化很快的排斥力,他们将式(3.4)中的常数取为如下值,$m = 1$ $a = Z_{1} Z_{2} e^{2}$,则势能为[3]

$$U = \frac{Z_{+} Z_{-} e^{2}}{4\pi \varepsilon_{0} r} - \frac{b}{r^{n}} \tag{3.5}$$

式中,Z_{1},Z_{2} 为正、负两种离子化合价的电荷值;e 是一个电子电荷的电量;ε_{0} 是真空介电常数;b, n 为待定常数。离子间静电吸引及排斥力在平衡距离 r_{0} 处达到平衡,体系能量最低,势能对 r 的微分为零,即

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} = 0 = \frac{-Z_{+} Z_{-} e^{2}}{4\pi \varepsilon_{0} r_{0}^{2}} + \frac{nb}{r_{0}^{n+1}} \tag{3.6}$$

则得

$$b = \frac{Z_+ Z_- e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n} \tag{3.7}$$

于是,势能表示为

$$U = \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0} - \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 n r_0} = \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{3.8}$$

该式表示一对正负离子处于平衡位置时相互作用的势能。

在具有空间结构的离子晶体中,正负离子是按特定的结构形式进行排列的,不同的空间分布形式必然产生不同的能量效果,因此,我们不能忽略空间因素的影响。例如,NaCl 晶体中,每个 Na^+ 离子被 6 个近邻的相距为 r 的 Cl^- 离子包围,在 $\sqrt{2}r$ 位置有 12 个 Na^+,在距离为 $\sqrt{3}r$ 位置有 8 个 Cl^- 离子,接着是 6 个距离为 $2r$ 的 Na^+ 和 24 个距离为 $\sqrt{5}r$ 的 Cl^- 离子等。1mol NaCl 晶体中所有离子对之间的总势能就是 NaCl 的晶格能,考虑到晶体的空间几何因素,NaCl 的晶格能应该表示为

$$U = \frac{N Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)\left(\frac{6}{r_0} - \frac{12}{\sqrt{2}r_0} + \frac{8}{\sqrt{3}r_0} - \frac{6}{\sqrt{4}r_0} + \frac{24}{\sqrt{5}r_0} - \cdots\right) \tag{3.9}$$

式中,几何因子 $\left(\frac{6}{r_0} - \frac{12}{\sqrt{2}r_0} + \frac{8}{\sqrt{3}r_0} - \frac{6}{\sqrt{4}r_0} + \frac{24}{\sqrt{5}r_0}\right)$ 是一个无穷收敛的级数,如果用 A 表示此几何因子,对于 NaCl 构型的晶体,A 近似等于 1.7476。A 称做马德隆(Madelung)常数,它是一个无量纲的结构特性常数,只决定于晶格的几何因素[1,2]。人们已发展了多种计算马德隆常数的方法,各类型常见简单晶体的马德隆常数见表 3.1。

表 3.1　各类型常见二元晶体的马德隆常数[11]

晶体	结构	A
NaCl	FCC	1.74756
CsCl	BCC	1.76267
$CdCl_2$	FCC	2.365
CaF_2	Cubic	2.51939
$CdCl_2$	Hexagonal	2.244
CdI_2(α)	Hexagonal	2.355
MgF_2	Tetragonal	2.381
Cu_2O	Cubic	2.22124
ZnO	Hexagonal	1.4985
ZnS(zinic blend)	FCC	1.638006
ZnS(wurtzite)	Hexagonal	1.6432
TiO_2(anatase)	Tetragonal	2.400
SiO_2(β-Quartz)	Tetragonal	2.2197
Al_2O_3(corundum)	Rhombohedral	4.1719

最终,晶格能表达式详细如下

$$U = A\frac{Ne^2 Z_+ Z_-}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) \tag{3.10}$$

式中,Ne 为阿伏伽德罗常量;A 为马德隆常数;r_0 为离子间的距离;n 为波恩(Born)指数(电子壳层排斥指数),它可由物质的压缩常数 β(或体模量)推算出来,具体方法如下:

由于物质的内能与物质的体积有关,当物质体积发生变化时,如不考虑热学效应(严格讲,只有在低温极限的情形下)物质内能的变化为[9,11]

$$\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V \tag{3.11}$$

压缩常数

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{3.12}$$

导出晶格能对体积的二次微分

$$\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}V^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right) = -\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = \frac{1}{\beta V} \tag{3.13}$$

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}V}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}V^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}\left[\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right)\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}V}\right)\right] = \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right)\left(\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}V^2}\right) + \left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}V}\right)\left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}r^2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}V}\right)$$

$$= \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right)\left(\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}V^2}\right) + \left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}V}\right)^2\left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}r^2}\right) \tag{3.14}$$

在平衡位置时

$$r = r_0,\quad V = V_0,\quad \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$$

所以

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V=V_0} = \left[\left(\frac{\partial r}{\partial V}\right)^2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)\right]_{\substack{r=r_0\\V=V_0}} \tag{3.15}$$

由于 1mol 体积可以近似的表示为,$V = Nkr^3$ k 为结构常数

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} = 3Nkr^2$$

则由式(3.13)和式(3.15)得

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V=V_0} = \frac{1}{9N^2 k^2 r_0^4}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} = -\frac{1}{\beta_0 V_0} \tag{3.16}$$

对式(3.5)微分后,代入式(3.7)的 b 值,得

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} = \frac{NAe^2 Z_+ Z_-(n-1)}{4\pi\varepsilon_0 r_0^3} \tag{3.17}$$

将式(3.17)的结果代入式(3.16),经过数学整理可以得到压缩常数 β(或体模量)

和波恩指数的关系

$$\frac{NAe^2Z_+Z_-(n-1)}{4\pi\varepsilon_0 r_0^3}=\frac{9N^2k^2r_0^4}{\beta_0 V_0}$$

$$n=1+\frac{36\pi\varepsilon_0 kr_0^4}{\beta_0 Ae^2Z_+Z_-} \tag{3.18}$$

我们知道对于不同晶体,波恩指数是变化的,它可以由实验确定。例如,对于NaCl结构的碱金属卤化物晶体,$Z_+=Z_-=1$,$k=2$,它们的波恩指数 n 在7～10之间。不同结构、不同电荷的简单二元离子晶体,表征离子间的排斥形式的波恩指数是不同的,各个晶体的波恩指数见表3.2。

表3.2　碱金属卤化物晶体的波恩指数

晶体	NaCl	NaBr	KCl	KBr	RbCl	RbBr
n	7.77	8.09	8.69	8.85	9.13	9.00

3.2.2　Born-Mayer 方程

Born 和 Mayer 认为离子间的排斥能采取 $b\exp\left(\frac{-r}{\rho}\right)$ 的形式更为精确,ρ 称为"软度"参数,表示作用在离子电子壳层间量子机制的排斥力,具有长度单位。这时,1mol 分子间的势能为

$$U=N\left[\frac{Ae^2Z_+Z_-}{4\pi\varepsilon_0 r}-b\exp\left(\frac{-r}{\rho}\right)\right] \tag{3.19}$$

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}=N\left[\frac{-Ae^2Z_+Z_-}{4\pi\varepsilon_0 r^2}+\frac{b}{\rho}\exp\left(\frac{-r}{\rho}\right)\right]$$

在平衡位置,$r=r_0$,$V=V_0$,$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0}=0$,所以

$$\frac{Ae^2Z_+Z_-}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}=\frac{b}{\rho}\exp\left(\frac{-r_0}{\rho}\right)$$

则

$$b=\frac{Ae^2Z_+Z_-\rho}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}\exp\left(\frac{r_0}{\rho}\right) \tag{3.20}$$

所以,平衡位置的势能为

$$U=A\frac{Ne^2Z_+Z_-}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{\rho}{r_0}\right) \tag{3.21}$$

对于一个晶体,我们按式(3.21)要计算晶格能时,还必须知道软度参数 ρ 的值。若已知晶体的等热压缩率 β_0,我们可以按下列步骤进行推算.

对式(3.19)微分,代入式(3.20)的 b 值,得

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} = N\left[\frac{Ae^2 Z_+ Z_-}{2\pi\varepsilon_0 r_0^3} - \frac{Ae^2 Z_+ Z_-}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2 \rho}\right]$$

$$= \frac{NAe^2 Z_+ Z_-}{4\pi\varepsilon_0 r_0^3}\left(2 - \frac{r_0}{\rho}\right) \tag{3.22}$$

利用式(3.16),则得软度参数 ρ 和等热压缩率 β_0 之间的关系

$$\frac{NAe^2 Z_+ Z_-}{4\pi\varepsilon_0 r_0^3}\left(\frac{r_0}{\rho} - 2\right) = \frac{9N^2 k^2 r_0^4}{\beta_0 V_0} \tag{3.23}$$

$$\rho = \frac{r_0}{2 + \dfrac{36\pi\varepsilon_0 k r_0^4}{Ae^2 Z_+ Z_- \beta_0}} \tag{3.24}$$

对于碱金属卤化物晶体,多数晶体 ρ 近似为常数 0.345 埃(Å)。

Bore-Lander 和 Born-Mayer 方程仅适用于简单结构的离子晶体晶格能的计算。虽然经过一定时期的发展,可以计算一些复杂离子的晶体晶格能[12,13],但是,这两个方程都要求知道晶体结构数据,如键长及马德隆常数或排斥参数等,否则无法展开计算,这些要求限制了它们的使用范围。

3.2.3　全面计算方法

我们可以看到前两种计算方法事实上只考虑了离子间的静电吸引和排斥作用以及近邻离子间的电子壳层排斥作用。事实上,由于离子晶体中或多或少都存在一定的固有或诱导电偶极矩,从而产生一定的电偶极作用,此外也存在一定的范德华作用,因此,在晶格能精细计算时,范德华作用及零点能也应考虑在内。有人把离子对之间的马德隆能,偶极-偶极吸引能,偶极-四极吸引能,排斥能及零点能全部考虑在内,提出一种计算晶格能的方法,称为全面(full-scale)计算方法。Daniel Cubiccotti 用这种方法计算了一些碱金属卤化物的晶格能[14~16],每个离子对势能量被其表达为

$$\Phi_{(r)} = \frac{Ae^2}{r} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} + c_{+-} bM\exp\left(\frac{r_+ + r_- - r}{\rho}\right) + \frac{1}{2}M' c_{++} b\exp\left(\frac{2r_+ - ar}{\rho}\right)$$
$$+ \frac{1}{2}M' c_{--} b\exp\left(\frac{2r_- - ar}{\rho}\right) + \Phi_0 \tag{3.25}$$

式中,A 是马德隆常数;C,D 分别为偶极-偶极,偶极-四极常数;r 是最近临原子间的距离;b 是排斥常数;a 是次近临与最近临离子间距离的比值;c_{+-} 等为 Pauling 重叠常数,如 $c_{+-} = 1 + \frac{Z_+}{n_+} + \frac{Z_-}{n_-}$;$M$,$M'$ 分别为异类离子,同类离子的配位数;r_+,r_- 分别是阳、阴离子的半径;ρ 是排斥参数,可由室温下的平衡距离及零压和室温下晶体的压缩系数求得;Φ_0 是零点能,Φ_0 可由德拜(Debye)温度计算;$\Phi_0 = \frac{9k\Theta}{8}$,其中,$k$ 为玻尔兹曼(Boltzmann)常数;Θ 为德拜温度。Cubiccotti 计算了碱金属卤

化物的晶格能[14~17]，计算结果相当满意，但计算过程很复杂。而且，全面计算方法仅仅适用于简单二元离子晶体，不适用于复杂体系。

我们知道晶格能的定义是指在绝对零度(0K)的情况下，在上述几种方法中，所使用的各类数据均是在常温下测量得到的，严格讲都会有一定的误差，但是，引起的误差较小，可以忽略。

3.2.4 Kapustinskii 方程

Kapustinskii 注意到简单结构的离子晶体，随着离子配位数的增加，马德隆常数增大，离子间距离 r_0 也随配位数增大而增大。这些变化对各种构型的晶体来说，相应于一个近似的常数[4,7,18]。鉴于此种情况，Kapustinskii 进一步考虑了某些量子效应，并将一些常数值引入式(3.21)中，提出了如下方程

$$U=\frac{1201.6\sum nZ_+Z_-}{(r_1+r_2)}\left[1-\frac{0.345}{(r_1+r_2)}\right]\quad(\mathrm{kJ/mol})\tag{3.26}$$

式中，当晶格能以 kJ/mol 为单位时，前面的常数为 1201.6，其中包含马德隆常数 A、阿佛伽德罗常数 Ne 和 $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$ 等；0.345 是排斥参数的平均值；Z_+，Z_- 为正负离子电荷；r_1，r_2 为两离子处于六配位时的戈尔德施米特(Goldschmidt)半径；$\sum n$ 为每个分子式单位中的离子总数。式(3.26)又进一步改进为如下形式

$$U=\frac{1201.6\sum nZ_+Z_-}{(r_1+r_2)}\left[1-\frac{0.345}{(r_1+r_2)}+0.00435(r_1+r_2)\right]\tag{3.27}$$

方程(3.27)只对方程(3.26)的结果进行微小的修正，对大多数晶体的计算结果影响不大。

Kapustinskii 公式适用于多元体系(不仅仅限于 1∶1 型)，处理碱金属、碱土金属卤化物，碱土金属氧属、硫属化合物时计算结果与实验结果符合很好。与以前各种计算方法相比，准确度有很大提高(以波恩-哈伯循环值为标准相比)。更重要的是，这种方法不需要详细地知道晶体的具体结构数据就可以进行计算，既可以对简单晶体的晶格能进行计算，也可以对复杂晶体的晶格能进行预测，克服了 Bore-Lander 和 Born-Mayer 方程的局限性，开辟了晶格能计算的新途径。

在 Kapustinskii 工作的基础上，也有不少人对式(3.26)和式(3.27)做了推广，建立了一些新公式[4,19~21]。例如，把复杂离子化合物中的原子团作为一个单元，将复杂离子化合物视为准二元物质，通过对大量同种原子团的晶体晶格能计算确定出代表该种原子团的平均热化学半径，代入式(3.26)中，就可以计算复杂晶体的晶格能，结果是满意的。所以，这种方法能够对未知物的晶格能进行估算，有较大的使用价值。

但是，Kapustinskii 方程尚有以下两方面缺陷：首先，Kapustinskii 考虑离子间

距离时，选用两个离子的半径和，没有仔细地考虑晶体的结构细节；其次，该方程不能用于混合价态的多粒子体系。为克服上述缺陷，Glasser 以及 Jenkins[4,19] 等发展了如下计算晶格能的公式

$$U = \frac{-1213.9\sum_k n_k Z_k^2}{\langle r \rangle}\left(1 - \frac{\rho}{\langle r \rangle}\right) \tag{3.28}$$

式(3.28)被称为广义 Kapustinskii 方程。式中，$\sum n_k Z_k^2$ 类似于离子强度 I，用来衡量由于离子存在而引起的电场强度；n_k 为每个分子式单位中电荷数为 z_k 的第 k 种离子的数目；$\langle r \rangle$ 为阴-阳离子半径和的权重平均值。

3.2.5　分子体积和晶格能

Mallouk 等[22]发现对于 MX(1∶1)类盐，晶格焓与分子体积的三次方根的倒数成正比，并得到如下关系

$$\Delta H_L = \frac{232.8}{V^{1/3}} + 110 \quad (\text{kJ/mol}) \tag{3.29}$$

式中，V 为分子体积(nm^3)；ΔH_L 为固态晶体转变为气态离子时释放的能量。这一关系的优点在于用较少的基本结构参数来估算晶格焓，分子体积很容易直接从 X 射线分析或其他方法估计求得。Jenkins 等[23]利用这个关系，建立了晶格能与分子体积的关系式，得到计算晶格能的另一个方法。此方法可以对 MX，MX_2 和 M_2X 类型的盐类晶体的晶格能进行计算，关系式如下

$$U = |Z^+ Z^-|\upsilon\left(\frac{\alpha}{V^{1/3}} + \beta\right) = \sum n_k Z_k^2\left(\frac{\alpha}{V^{1/3}} + \beta\right) \quad (\text{kJ/mol}) \tag{3.30}$$

式中，α，β为拟合来的最佳系数，α＝138.7kJ/mol，β＝27.6kJ/mol；υ为每个分子中的离子数。分子体积可由晶胞参数计算，利用下面公式

$$V = \frac{abc}{Z}\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

式中，a,b,c 为晶胞基矢；α，β，γ 为基矢间夹角。该公式对于晶格能 U 小于 5000kJ/mol 的晶体，计算结果更加准确。

Jenkins 等又深入地作了这方面工作，结合广义 Kapustinskii 方程，发展了一个更为有用的关系式，可对更为复杂的离子固体(包括矿物，超导体，不定形体等)的晶格能作出简洁估算[24]，关系式如下

$$U = \frac{2AIR}{L}\left(\frac{2I}{V_m}\right)^{1/3} \tag{3.31}$$

式中，V_m 为晶胞体积；离子强度 $I = \frac{1}{2}\sum n_i Z_i^2$；常数 A＝121.4kJ/mol；L 接近于常数 1.7；$R = 1 - \frac{\rho}{\langle r \rangle}$ ($\langle r \rangle$阴-阳离子半径和的权重平均值)，大量数据表明 R 接近

于常数值0.84;L/R为有限值($\approx 1.7/0.84$),近似为2,所以上式可简化为

$$U = AI\left(\frac{2I}{V_m}\right)^{1/3} \tag{3.32}$$

对于晶格能U大于5000kJ/mol的晶体,式(3.32)的计算结果更准确。式(3.32)只要知道其分子式及晶胞体积即可对简单或复杂物质的晶格能进行估算,包括水合物、不定性体、矿物等;亦可对同质异构体间的微小能量差进行计算,这些都是以前方法所不能做到的。

3.3　晶格能的介电化学键理论计算方法

我们知道离子晶体中没有完全的离子键,就是说任何一个键的离子性不可能为100%,都存在着一定的共价性,那么离子间的相互作用能也应该与化学键的化学键性质有关。Kapustinskii方程重点考虑离子间的静电作用,没有考虑化学键性质的影响。为了考虑化学键性质的影响,需要将Phillips-Van Vechten-Levine介电化学键理论中的化学键概念引进晶体晶格能的计算中,因此,我们首先介绍晶体化学键的介电理论。

3.3.1　晶体化学键的介电理论

晶体中化学键的概念已被广泛应用于化学和固体物理学中。其中,20世纪60年代末,由Phillips和Van Vechten(PV)所发展的离子性电介质描述理论成功地用于化学键结构,弹性和压电系数,价键参数,非线性光学系数等方面的计算,引起了人们的极大注意[25~32]。但是,这个理论的研究对象仅限于A^NB^{8-N}型化合物晶体,限制了它的应用范围。1973年,Levine将PV理论扩展到A_mB_n型晶体,并试图将PV理论扩展到复杂结构的多元晶体,由于一些模型和方法上的具体困难未能解决,只能利用一些近似方法处理若干特殊结构类型。虽然如此,现在仍然被应用于各方面的研究工作中。本章的目的是提出系统地解决多元体系的复杂晶体的化学键参数计算的理论方法和晶体性质的有关计算问题[33~35]。基本思想概括如下:晶体组成可用化学分子式表征,化学分子式表明构成晶体各种化学元素间的当量比。但是,在晶体结构中它不和特定的空间构型相应,晶体空间结构的最小重复单元是原胞,通常原胞中包含一个或若干分子的当量元素。从另一个角度看,晶体也可看成是组成晶体的各种离子及离子间的化学键的集合体。若组成化学键的两个离子以及它们在晶体中所处的对称性格位都相同,化学键键长也相等,则这些化学键形成一类化学键。每类化学键都具有特定的性质和元素比例,若我们把这种元素比例关系也表示为化学式,那么晶体中每一类化学键将相应于一种化学式。晶体是各种类型化学键的集合体,晶体的分子式也应是各类化学键所相应的化学

式之和。大家知道,任何一个化学键都是二元的,其化学式也应是二元化合物形式,我们可以利用 PV 理论的基本精神,首先解决这些二元化学式的计算问题,建立它们和复杂晶体的关系,进而达到解决多元体系的复杂结构晶体的化学键性质研究的目的。

为了解决复杂晶体的化学键计算问题,首先是建立将多类化学键体系分解为单一类化学键组合的方法。由于每类化学键和确定的化学分子式相应,所以,它可转换为晶体分子式分解为各类化学键相应的化学分子式问题。若我们知道晶体的详细结构,则可给出如下分解方法。设任何一个复杂晶体的分子式为 A_a,B_b,D_d,G_g,…,A,B,D,G,…表示不同元素或同一元素的不同对称性格位,a,b,d,g,…表示相应元素的个数,在晶体中各元素的近邻配位数分别为 N_{CA},N_{CB},N_{CD},N_{CG},…。通常,在晶体中,某个离子的近邻配位体可包含几种不同的元素,这样,任何一个 A—B 化学键的化学分子式可由下面公式求得

$$\frac{N(B-A).\,a}{N_{CA}}A\ \frac{N(A-B).\,b}{N_{CB}}B \tag{3.33}$$

式中,N(I—J)表示 J 离子的配位体中包含的 I 种离子的数目。若我们知道晶体结构数据和化学键的情况,晶体的所有类型化学键相应的化学分子式都可利用式(3.33)求出。这种与化学键相应的化学分子式称为键子式。可以列出晶体的分子式和这些键子式的关系方程,这种等式关系我们叫做键子式方程,它反映晶体总的性质和各类化学键的性质之间的关系。

晶体的分子式反映晶体的组成和电荷守恒,键子式也反映组成的电荷平衡,但它比分子式反映得更细致,并且利用它可以确定离子在这类化学键中所呈现的化合价。晶体总体上是中性的,晶体中的阳(阴)离子一般可以和其他几种阴(阳)离子形成化学键,同一离子,在不同化学键中所呈现的化合价数可以不相同,体现了晶体中离子的电荷分布变化情况。但是,每个离子在各个化学键上的电荷量总和应等于离子的化合价,因此,利用键子式和离子的化合价可以确定各种离子在各类化学键中所呈现的化合价数。

我们知道复杂晶体的晶体结构以后,可以列出该晶体的键子式方程,利用 Phillips-Van Vechten-Levine(PVL)理论方法对每个键子式进行相似的化学键参数计算,但计算中的参数已不是 PVL 理论中的含义,要根据离子在各化学键上所呈现的电荷量进行修正。假设复杂晶体中任意一个 μ 类化学键,它由 A,B 离子组成,离子的价电子数分别为 Z_A^μ,Z_B^μ,离子的近邻配位数分别为 N_{CA}^μ,N_{CB}^μ,各离子的每个价电子在化学键中所呈现的有效电荷分别为 q_A^μ,q_B^μ,则 A,B 离子的有效价电子数为

$$(Z_A^\mu)^* = Z_A^\mu \cdot (q_A^\mu)^* \tag{3.34}$$

$$(Z_B^\mu)^* = Z_B^\mu \cdot (q_B^\mu)^* \tag{3.35}$$

μ类化学键上的有效价电子数为

$$(n_\mu)^* = \frac{(Z_A^\mu)^*}{N_{CA}^\mu} + \frac{(Z_B^\mu)^*}{N_{CB}^\mu} \tag{3.36}$$

μ类化学键的键体积 v_b^μ 应与 d_μ 的立方成正比，在多类化学键中，定义为

$$v_b^\mu = \frac{(d_\mu)^3}{\sum_\nu (d_\nu)^3 \cdot N_b^\nu} \tag{3.37}$$

式(3.37)中的求和表示对晶体中包含的所有化学键的类型求和，形成归一化因子；N_b^ν 是 ν类化学键的键密度，它可由晶体的结构数据求得。晶体中任一类化学键的有效价电子密度为

$$(N_e^\mu)^* = \frac{(n_\mu)^*}{v_b^\mu} \tag{3.38}$$

根据 PV 理论，任一类化学键的电化率 χ^μ 可表示为下面关系式

$$\varepsilon^\mu = 1 + 4\pi\chi^\mu \tag{3.39}$$

$$\chi^\mu = \frac{(\hbar\Omega_p^\mu)^2}{4\pi(E_g^\mu)^2} \tag{3.40}$$

式中，ε^μ 为μ类化学键的介电常数；E_g^μ 是μ类化学键的成键分子轨道和反键分子轨道之间的平均能量间隔；Ω_p^μ 是 μ类化学键的等离子频率

$$(\Omega_p^\mu)^2 = \frac{4\pi(N_e^\mu)^* e^2}{m} D_\mu \cdot A_\mu \tag{3.41}$$

式中，D_μ 为含有 d 电子元素的校正因子；A_μ 为 Penn 校正因子，它们的表达式分别为

$$D_\mu = \Delta_A^\mu \cdot \Delta_B^\mu - (\delta_A^\mu \cdot \delta_B^\mu - 1)[(Z_A^\mu)^* - (Z_B^\mu)^*]^2 \tag{3.42}$$

$$A_\mu = 1 - \frac{E_g^\mu}{4E_F^\mu} + \frac{1}{3}\left(\frac{E_g^\mu}{4E_F^\mu}\right)^2 \tag{3.43}$$

式中，Δ，δ为常数，依赖于该化学元素在周期表中的周期(表 3.3)。

表 3.3　各周期元素的 Δ和 δ值

周期	Δ	δ
1	1.0	1.0
2	1.0	1.0
3	1.0	1.0
4	1.12	1.0025
5	1.21	1.0050
6	1.31	1.0075

注：H 和 He 为第一周期元素。

E_F^μ 为 μ 类化学键的费米(Fermi)能量

$$E_F^\mu = \frac{(\hbar k_F^\mu)^2}{2m} \tag{3.44}$$

$$k_F^\mu = [3\pi^2 (N_e^\mu)^*]^{1/3} \tag{3.45}$$

E_g^μ 可以分为同性极化 E_h^μ 和异性极化 C^μ 两部分,且

$$(E_g^\mu)^2 = (E_h^\mu)^2 + (C^\mu)^2 \tag{3.46}$$

$$E_h^\mu = 39.74/(d_\mu)^{2.48} \tag{3.47}$$

$$C^\mu = 14.4 b^\mu \exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu)[(Z_A^\mu)^* - \frac{n}{m}(Z_B^\mu)^*]/r_0^\mu \quad (n > m) \tag{3.48}$$

$$C^\mu = 14.4 b^\mu \exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu)\left[\frac{m}{n}(Z_A^\mu)^* - (Z_B^\mu)^*\right]/r_0^\mu \quad (n < m) \tag{3.49}$$

其中

$$k_s^\mu = (4 k_F^\mu / \pi a_B)^{1/2} \tag{3.50}$$

$$d_\mu = 2 r_0^\mu \tag{3.51}$$

式中,a_B 为玻尔半径;$\exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu)$ 为 Thomas-Fermi 屏蔽因子;b^μ 为校正因子,一般与平均配位数的 p 次方成正比,可以表示为如下形式

$$b^\mu = \beta(N_C^\mu)^p \tag{3.52}$$

$$N_C^\mu = \frac{m}{m+n} N_{CA}^\mu + \frac{n}{m+n} N_{CB}^\mu \tag{3.53}$$

实际上,p 的具体值与平均配位数有关,通常我们给出一个经验值,$p \approx 2$。β 因子依赖于晶体具体的结构,在 $A^N B^{8-N}$ 化合物中近似为 0.089,若知道晶体的介电常数,可由式(3.52)直接拟合求得 β。对于含有多种类型化学键的复杂晶体,总的电极化率可表为

$$\chi = \sum_\mu F^\mu \cdot \chi^\mu = \sum_\mu N_b^\mu \cdot \chi_b^\mu \tag{3.54}$$

式中,χ^μ 为晶体中 μ 类化学键的极化率;χ_b^μ 为 μ 类化学键中的一个化学键的极化率;F^μ 为晶体中 μ 类化学键的数目所占的比例系数。若晶体的介电常数或折射率知道,利用式(3.52)可以求出 β 值。

晶体中任意一种 μ 类化学键的离子性 f_i^μ 和共价性 f_c^μ 可由下面关系确定

$$f_i^\mu = \frac{(C^\mu)^2}{(E_g^\mu)^2} \tag{3.55}$$

$$f_c^\mu = \frac{(E_h^\mu)^2}{(E_g^\mu)^2} \tag{3.56}$$

若知道一个复杂晶体的结构和介电常数,晶体中各类化学键的参数都可求得,反之,亦可利用上面的公式对晶体的未知介电常数进行估算。在复杂晶体的计算模型中,虽然公式形式上和 PV 理论相似,但是,需要用有效价电子电荷代替价电子

电荷的概念,所以,其结果是截然不同的。

在含有多种元素的复杂晶体的化学键计算中,首先要知道离子在每个化学键中所呈现的化合价和有效电子电荷,设 A—B 化学键中,两种离子所呈现的化合价分别为 P^{μ}(A—B)和 P^{μ}(B—A),根据键子式电荷平衡关系,由式(3.33)可以导出下面等式成立

$$\frac{p^{\mu}(\mathrm{A-B})\cdot N(\mathrm{B-A})\cdot a}{N_{\mathrm{CA}}}=\frac{p^{\mu}(\mathrm{B-A})\cdot N(\mathrm{A-B})\cdot b}{N_{\mathrm{CB}}} \tag{3.57}$$

另外,同一化学键上的阴离子和阳离子的电荷相等,符号相反,我们有

$$\frac{p^{\mu}(\mathrm{A-B})}{N_{\mathrm{CA}}}=\frac{p^{\mu}(\mathrm{B-A})}{N_{\mathrm{CB}}} \tag{3.58}$$

根据式(3.57)和式(3.58)我们可得

$$N(\mathrm{B-A})\cdot a=N(\mathrm{A-B})\cdot b \tag{3.59}$$

$$\frac{N(\mathrm{B-A})}{N(\mathrm{A-B})}=\frac{b}{a} \tag{3.60}$$

若假设 Q_{A},Q_{B} 是自由离子的化合价数,则

$$Q_{\mathrm{A}}=\sum_{\mu}\frac{p^{\mu}(\mathrm{A-I})\cdot N^{\mu}(\mathrm{A-I})}{N_{\mathrm{CA}}} \tag{3.61}$$

$$Q_{\mathrm{B}}=\sum_{\mu}\frac{p^{\mu}(\mathrm{B-I})\cdot N^{\mu}(\mathrm{B-I})}{N_{\mathrm{CB}}} \tag{3.62}$$

式中,P^{μ}(A—I)表示 A 离子和 I 离子构成的化学键中 A 离子所呈现的化合价;N^{μ}(A—I)为 μ 类化学键中 A 离子和 I 离子成键的数目。很容易确定任意一个 μ 类化学键的阴、阳两个离子的一个价电子的有效价电荷。阳离子 A 和阴离子 B 的一个价电子的有效价电荷分别为

$$(q_{\mathrm{A}}^{\mu})^{*}=\frac{p^{\mu}(\mathrm{A-B})}{Z_{\mathrm{A}}^{\mu}} \tag{3.63}$$

$$(q_{\mathrm{B}}^{\mu})^{*}=\frac{p^{\mu}(\mathrm{B-A})}{N-Z_{\mathrm{B}}^{\mu}} \tag{3.64}$$

式中,N 是填满原子壳层时原子的价电子数,对 s 和 p 壳层来说,原子的价电子数为外层的阴离子数 $N=8$。

确定键子式中离子所呈现的化合价时,注意遵从以下原则:在含有一种阴离子和多种阳离子的化合物中,利用键子式保持电中性的原则下,一般首先根据阳离子化合价确定阴离子在各个化学键中的价电子有效电荷和它的呈现价;在含有一种阳离子和多种阴离子的化合物中,则首先根据阴离子化合价确定阳离子在各个化学键中的价电子有效电荷和它的呈现价。

以 $Y_3Al_5O_{12}$ 晶体为例说明晶体内的电荷平衡情况(图 3.1)。$Y_3Al_5O_{12}$ 晶体属于 Ia3d 空间群,立方对称性,晶胞参数 $a=12\mathrm{\AA}$,原胞中含有 8 个分子。键子式方

程如下：

$$Y_3Al_5O_{12} = Y_3Al(1)_2Al(2)_3O_{12} = Y_3O_6 + Al(1)_2O_3 + Al(2)_3O_3$$

由图 3.2 可以看出，这个晶体属于含有多种阳离子和一种阴离子的晶体的情况，Y 和 Al 都是 +3 价，Y 是八配位，Al 有 2 种格位，Al(1)和 Al(2)，Al(1)是六配位，Al(2)是四配位。O 在不同的化学键中呈现的化合价不一样，在 Y-O 化学键中，O 呈现的化合价是 −3/2 价，有效价电子电荷是 −3/4，有效价电子数是 9/2。

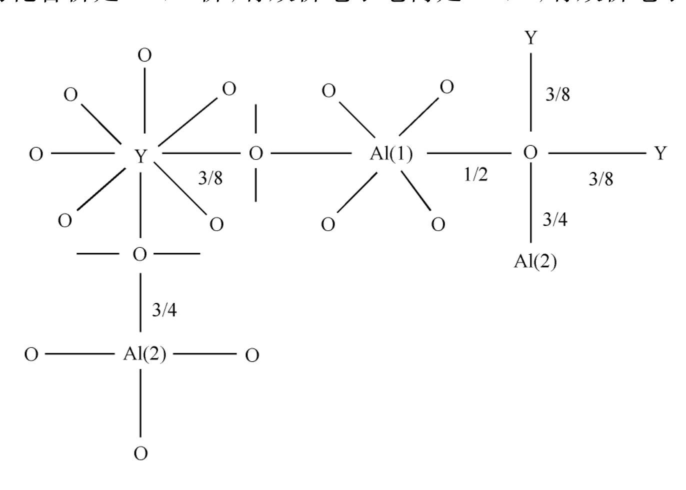


图 3.2　$Y_3Al_5O_{12}$晶体的化学键电荷平衡图

在 Al(1)-O 化学键中，O 呈现的化合价是 −2 价，有效价电子电荷是 −1，有效价电子数是 6。在 Al(2)-O 化学键中，O 呈现的化合价是 −3 价，有效价电子电荷是 −3/2，有效价电子数是 9。阳离子对每个化学键提供的电荷可以近似等于平均电荷，即等于阳离子的化合价除以配位数。O 有 4 个配位体，2 个 Y，1 个 Al(1)和 1 个 Al(2)，它对各个化学键提供的电荷依赖于相应的阳离子，分别为 −3/8(Y)，−3/8(Y)，−1/2[Al(1)]和 −3/4[Al(2)]，这些电荷的和等于 −2，正好是自由离子 O 的带电量。O 离子各向异性的分布反映离子电子云在晶体状况下发生形变，产生各向异性的相互作用，但是，晶体仍然保持电中性。基于以上分析，利用上面的理论公式可以计算晶体中各类型化学键的键参数。

又如 La_2O_2S 晶体，这种晶体属于六角对称性，空间群为 $p\bar{3}m1(D_{3d}^3)$，每个原胞内含有 1 个分子，Ln 的最近邻有 7 个配位体，其中，4 个是 O，3 个是 S。S 的配位数是 6，O 的配位数是 4(其中 3 个是相等的键长，另一个的键长稍长些)，根据结构我们可以写出下面的键子式方程

$$Ln_2O_2S = Ln_{6/7}S + Ln_{6/7}O(1)_{3/2} + Ln_{2/7}O(2)_{1/2}$$

这个晶体属于含有一个阳离子和多个阴离子的晶体的情况，一般首先固定阴离子的化合价，如在这个晶体中要先确定 O 和 S 都是 −2 价，在保持键子式的电荷

呈电中性的原则下,确定阳离子在各化学键中的呈现价(图 3.3)。在 Ln-O 化学键中 Ln 呈现 7/2 价,因为一个配位体化学键的化合价是 1/2,Ln 的配位数是 7。同理,在 Ln-S 化学键中 Ln 呈现 7/3 价。基于以上分析,利用上面的理论计算公式可以计算出各类化学键的化学键参数。

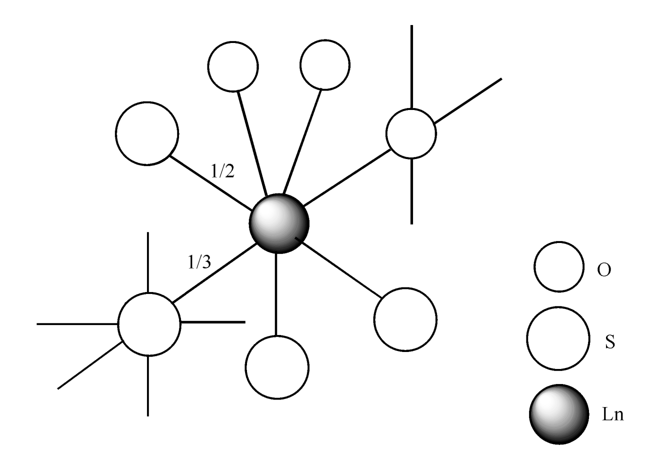


图 3.3　Ln_2O_2S 晶体的化学键电荷平衡图

3.3.2　简单晶体晶格能的计算方法

Kapustinskii 方程中 Z_+ 和 Z_- 是离子化合价。我们知道任何物质是由不同化学元素在特定的外界条件下通过化学反应,按照一定元素比例形成的化合物,以气体,液体,晶体或凝聚物质等各种形态存在。在新状态中,各个原子的电子,特别是价电子,要进行重新分配,以电子转移,电子共享或游离的方式达到体系的电荷平衡使体系处于能量最低状态。平衡后的状态中离子间产生各种形式的相互作用。当电离能小的金属原子和电子亲和能很大的非金属原子相互接近时,前者失去电子而成为正离子,后者获得电子使外电子层充满而成为负离子,正负离子由于库仑作用而相互吸引,但当它们充分接近时离子的电子云之间又将产生排斥力,当吸引力和排斥力相等时形成稳定的离子键。近来研究表明,对于离子键来说,不存在 100%离子性,也就是金属原子的价电子不是 100%的迁移到非金属原子中去。因此,晶体中离子之间的相互作用要考虑化学键性质的影响,化学键性质我们采用 3.3.1 节所述的 PVL 介电理论方法进行量标。对于单键二元离子晶体 A_mB_n,我们认为晶体的晶格能应该由两部分组成,即离子性部分能量贡献和共价性部分能量贡献,并发展了如下晶格能的计算公式[36]。

离子性部分能量贡献 U_i,我们认为可计算如下

$$U_i = \frac{1270(m+n)Z_+ Z_-}{d}\left(1-\frac{0.4}{d}\right)f_i \quad (\mathrm{kJ/mol}) \tag{3.65}$$

共价性部分能量贡献 U_c 为

$$U_c = 2100m\frac{Z_+^{1.64}}{d^{0.75}}f_c \quad (\text{kJ/mol}) \tag{3.66}$$

晶体的晶格能为两部分能量之和

$$U = U_i + U_c \tag{3.67}$$

式(3.65)和式(3.66)中的化学键键长以埃(Å)为单位；f_i 和 f_c 分别表示离子性和共价性；式中的常数是由对大量简单晶体的计算结果对比实验值而确定的。利用这个经验关系，我们计算了大量简单离子晶体的晶格能，汇集在表 3.4 中，最右一栏中列出计算的相对误差。可以看出，我们的计算结果和实验值吻合得很好，对于碱金属卤化物，误差在±1%以内，对于 90%的晶体，误差在±4%以内。

表 3.4 一些简单离子晶体的计算晶格能 U_{cal}，其他的计算值 U_{ref} 和实验值 U_{exp}

晶体	d[1,9,10]	f_i[1,6]	U_c	U_i	U_{cal}	U_{ref}[10~12]	U_{exp}[10,11]	误差
LiF	2.01	0.914	107	925	1032	1028	1036	−0.004
LiCl	2.57	0.903	100	754	854	870	853	0.001
LiBr	2.75	0.896	102	707	809	824	807	0.003
LiI	3.02	0.890	101	649	750	718	757	−0.009
NaF	2.31	0.946	61	860	921	953	923	−0.003
NaCl	2.81	0.936	62	726	788	805	786	0.002
NaBr	2.98	0.934	62	688	751	760	747	0.005
NaI	3.23	0.929	62	640	702	710	704	−0.003
KF	2.67	0.954	46	772	818	840	821	−0.04
KCl	3.14	0.951	44	671	715	725	715	0.000
KrBr	3.29	0.953	40	646	687	685	682	0.007
KI	3.53	0.948	42	605	647	656	649	−0.003
RbF	2.82	0.955	43	738	782	803	785	−0.004
RbCl	3.29	0.956	38	648	686	690	689	−0.004
RbBr	3.43	0.955	37	625	662	655	660	0.003
RbI	3.66	0.954	37	590	626	622	630	−0.006
CsF	3.01	0.964	33	705	738	765	740	−0.007
CsCl	3.47	0.962	31	623	654	650	659	−0.007
CsBr	3.62	0.965	28	602	630	625	631	−0.001
CsI	3.83	0.965	27	573	600	580	604	−0.007
AgCl	2.778	0.856	140	670	811	864	915	−0.103
AgBr	2.888	0.85	142	644	786	830	904	−0.116
CuCl	2.34	0.882	131	794	925	921	996	−0.072

续表

晶体	d[1,9,10]	f_i[1,6]	U_c	U_i	U_{cal}	U_{ref}[10～12]	U_{exp}[10,11]	误差
CuBr	2.524	0.877	278	622	900	879	979	−0.08
CuI	2.607	0.859	144	709	853	835	966	−0.117
BeO	1.649	0.620	1709	2893	4603	4293	4443	0.036
BeS	2.105	0.611	1457	2389	3846	3927	3910	−0.016
BeSe	2.225	0.610	1401	2285	3686	3431		
BeTe	2.436	0.592	1369	2064	3433	3319		
MgO	2.105	0.839	595	3288	3883	3420	3349	0.024
MgS	2.602	0.79	671	2610	3281	3795	3791	−0.18
MgSe	2.731	0.789	650	2505	3155	3071	3341	0.027
MgTe	2.77	0.589	1253	1848	3101	2878	3081	0.007
CaO	2.405	0.916	295	3215	3510	3414	3401	0.032
CaS	2.846	0.907	278	2784	3062	3174	3199	−0.035
CaSe	2.962	0.905	275	2685	2960	2858	2862	0.034
CaTe	3.179	0.897	283	2506	2789	2721	2843	0.025
SrO	2.58	0.928	231	3088	3319	3217	3223	0.03
SrS	3.01	0.917	238	2684	2922	3006	2848	0.026
SrSe	3.122	0.917	231	2602	2833	2736	2901	0.036
SrTe	3.331	0.908	244	2437	2681	2599	2793	0.032
BaO	2.77	0.931	210	2922	3132	3029	3054	0.026
BaS	3.194	0.935	178	2602	2780	2818	2725	0.02
BaSe	3.302	0.937	168	2534	2702	2709	2611	0.035
BaTe	3.50	0.940	153	2417	2570	2473		
ZnO	1.976	0.653	1363	2678	4041	4142	397.1	0.018
ZnS	2.34	0.621	1310	2234	3544	3509	3567	−0.006
ZnSe	2.45	0.623	1258	2159	3417	3425	3514	−0.027
ZnTe	2.63	0.599	1268	1957	3225	3416		
CdS	2.53	0.679	1047	2294	3341	3341	3341	0
CdSe	2.63	0.684	1001	2239	3240	3257	3249	−0.003
CdTe	2.80	0.675	981	2096	3077	3212		
MnO	2.22	0.887	406	3325	3731	3724	3745	−0.004
FeO	2.155	0.873	467	3352	3819	3795	3865	−0.012
CoO	2.13	0.858	527	3324	3851	3837	3910	−0.015
NiO	2.088	0.841	599	3308	3907	3908	4010	0.043
MgF_2	1.992	0.911	347	2785	3132	2913	2957	0.037

续表

晶体	d[1,9,10]	f_i[1,6]	U_c	U_i	U_{cal}	U_{ref}[10~12]	U_{exp}[10,11]	误差
CaF_2	2.366	0.968	110	2590	2700	2609	2630	0.029
$SrCl_2$	2.99	0.968	92	2137	2229	2127	2156	0.034
SrF_2	2.51	0.971	95	2478	2573	2476	2492	0.033
BaF_2	2.685	0.974	82	2342	2424	2341	2352	0.035
AlN	1.892	0.445	4378	4240	8618			
LaN	2.65	0.759	1477	5559	7036	6876	6793	0.036
NbN	2.35	0.720	1877	5812	7689	7939	8022	−0.041
ScN	2.22	0.678	2253	5724	7977	7547	7506	0.063
GeO_2	1.88	0.730	3430	9317	12748	12828		
SnO_2	2.054	0.784	2735	9201	11936	11807		
ThO_2	2.443	0.834	1733	8702	10435	10397		
Y_2O_3	2.285	0.845	1061	11623	12684	12705		

3.3.3 复杂离子晶体晶格能的计算

复杂离子晶体之所以复杂，在于其含有较多种类的元素离子(包括阴阳离子)，呈现出较复杂的分子式形式，含有较多种类的化学键，因而晶格能的计算显得麻烦。

复杂离子晶体是由多种阴阳离子构成的，晶体也是离子依靠离子间化学键联系形成的集合体，将晶体分解为气态粒子的过程就是拆分各类化学键的过程，近邻阴阳离子间的强烈的作用即为离子键，它是离子晶体中最主要的作用，也是晶格能的主要来源。复杂晶体总的晶格能正是拆分各类化学键所需能量的总和，故其可以看做所有各类化学键的贡献。

复杂晶体的分子式中含有较多种类的元素离子，从而呈现出更多的化学键类型，每类化学键均有特定的性质及元素比例，成键的两个元素的离子按一定的形式结合成键，该键对应着特定的化学式，我们称之为键子式，其表达形式类似于一个二元化合物。解决复杂晶体化学键的问题，首先是将复杂晶体分子式分解为具有单一化学键形式的各种键子式。若复杂晶体的分子式为 $A_aB_bD_dE_eF_f\cdots$，根据晶体的具体结构数据，利用 3.3.2 节的方法，分解晶体中包含的全部键子式，并列出分子式和各键子式的等式关系，称为键子式方程

$$A_aB_bD_dE_eF_f\cdots = \sum_{\mu} A_m^{\mu}B_n^{\mu}$$

复杂晶体分解后得到的任何单键的键子式，都是简单二元离子晶体 A_mB_n 形

式,假若它对应于晶体的第 μ 类键,我们就可以将这些单键像 3.3.2 节处理简单二元离子晶体一样进行计算,只需增加一个标记不同化学键的角标 μ 就可以。每类键子式的晶格能 U_b^μ 同样也分为离子性贡献 U_{bi}^μ 和共价性贡献 U_{bc}^μ 两部,具体计算公式与简单晶体相同

$$U_b^\mu = U_{bc}^\mu + U_{bi}^\mu \tag{3.68}$$

$$U_{bc}^\mu = 2100m\frac{(Z_+^\mu)^{1.64}}{(d^\mu)^{0.75}}f_c^\mu \tag{3.69}$$

$$U_{bi}^\mu = 1270\frac{(m^\mu + n^\mu)Z_+^\mu Z_-^\mu}{d^\mu}\left(1-\frac{0.4}{d^\mu}\right)f_i^\mu \tag{3.70}$$

复杂晶体总的晶格能 U_{cal} 为其所分解得到的各键子式的晶格能总和

$$U_{cal} = \sum_\mu U_b^\mu \tag{3.71}$$

我们先以 ZrO_2 为例。ZrO_2 是 $P2_1/c$(No.14)空间群,根据晶体结构[37],Zr 原子占据一个格位,而 O 原子有两种不同格位。计算显示,Zr 原子和 7 个 O 配位,其中,3 个 O(1)、4 个 O(2)。O(1)、O(2)与 Zr 的配位数分别为 3 和 4,按照上述方法,其具体分解情况如下:

$$ZrO_2 = ZrO(1)O(2) = Zr_{1/7}O(1^1)_{1/3} + Zr_{1/7}O(1^2)_{1/3} + Zr_{1/7}O(1^3)_{1/3}$$
$$+ Zr_{1/7}O(2^1)_{1/4} + Zr_{1/7}O(2^2)_{1/4} + Zr_{1/7}O(2^3)_{1/4} + Zr_{1/7}O(2^4)_{1/4}$$

式中,$O(1^1)$,$O(1^2)$和 $O(1^3)$表示同一种格位的 3 种不同键长的 Zr-O(1)键。根据复杂晶体的化学键理论,这种状况相当于一种阳离子与两种阴离子形成的化合物。所以,我们取 O 原子的有效价电荷数为−2,Zr 的有效价电荷数由电中性原理确定。如在 Zr-O(1)键中,Zr 的有效价电荷数 14/3,在 Zr-O(2)键中,Zr 的有效价电荷数 7/2,化学键参数的具体计算结果列于表 3.5。晶格能的计算结果列于表 3.6。

表 3.5 ZrO_2 中各类键的键参数

键型	d^μ/Å	$(N_e^\mu)^*$	N_c^μ	E_h^μ/eV	C^μ/eV	f_i^μ
Zr-O(1)	2.054	0.6168	4.2000	6.6677	15.4874	0.8436
Zr-O(1)	2.064	0.6079	4.2000	6.5879	15.3158	0.8439
Zr-O(1)	2.158	0.5334	4.2000	5.9126	13.8482	0.8438
Zr-O(2)	2.152	0.4023	5.0909	5.9399	17.3469	0.8951
Zr-O(2)	2.173	0.3907	5.0909	5.7986	16.9696	0.8954
Zr-O(2)	2.236	0.3586	5.0909	5.4018	15.9008	0.8965
Zr-O(2)	2.267	0.3441	5.0909	5.2205	15.4072	0.8970

表 3.6　ZrO_2 的晶格能(kJ/mol)

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_i^{μ}	U_{bc}^{μ}	U_{bi}^{μ}	U_b^{μ}	U_{cal}	U_{ref} [11]
ZrO_2	Zr-O(1)	2.054	0.8436	342	1867	2209	11719	11188
	Zr-O(1)	2.064	0.8439	340	1860	2200		
	Zr-O(1)	2.158	0.8438	325	1803	2128		
	Zr-O(2)	2.152	0.8951	138	1183	1321		
	Zr-O(2)	2.173	0.8954	137	1174	1311		
	Zr-O(2)	2.236	0.8965	132	1150	1282		
	Zr-O(2)	2.267	0.8970	130	1138	1268		

再以 $LaCrO_3$ 为例。$LaCrO_3$ 是 *Pnma*(No.62)空间群,La 和 Cr 都是一种格位,La 是八配位,Cr 是六配位,O 有两种格位,O(1)和 O(2),根据其结构数据,化合物被分解为如下键子式方程

$$LaCrO_3 = LaCrO(1)O(2)_2 = La_{1/8}O(1^1)_{1/4} + La_{1/8}O(1^2)_{1/4} + La_{1/4}O(2^1)_{2/5} + La_{1/4}O(2^2)_{2/5} + La_{1/4}O(2^3)_{2/5} + Cr_{1/3}O(1)_{1/2} + Cr_{1/3}O(2^1)_{2/5} + Cr_{1/3}O(2^2)_{2/5}$$

我们计算得到的化学键参数和晶格能列于表 3.7,$LaCrO_3$ 的总晶格能 U_{cal} 为 14080kJ/mol,与参考值符合地很好。

表 3.7　$LaCrO_3$ 的键参数及晶格能(kJ/mol)

晶体	键型	d^{μ}	f_i^{μ}	U_{bc}^{μ}	U_{bi}^{μ}	U_b^{μ}	U_{cal}	U_{ref} [5]
$LaCrO_3$	La-O(1)	2.422	0.8695	107	642	749	14080	14608 13678
	La-O(1)	2.616	0.8708	100	604	704		
	La-O(1)	2.472	0.9222	126	1452	1578		
	La-O(1)	2.632	0.9228	119	1381	1500		
	La-O(1)	2.794	0.9230	113	1314	1427		
	Cr-O(1)	1.964	0.7613	610	1960	2570		
	Cr-O(2)	1.974	0.8420	402	2375	2777		
	Cr-O(2)	1.977	0.8421	402	2373	2775		

我们按照相似的方法计算了许多复杂离子晶体的晶格能,汇于表 3.8 中。从与参考值的比较情况来看,我们给出的结果很好地接近于由近年来出现的他人的计算方法计算的结果。这说明我们从处理简单晶体得到的公式出发向复杂晶体进行的推广是合理可信的。

表 3.8 一些复杂离子晶体晶格能的计算值及与其他理论方法计算值的比较(kJ/mol)

晶体	键型	d^μ	f_i^μ	U_{bc}^μ	U_{bi}^μ	U_b^μ	U_{cal}	U_{ref} [3,14]
ZrO_2	Zr-O(1)	2.092	0.8438	1007	5530	6537	11719	11188
	Zr-O(2)	2.207	0.8960	537	4645	5182		
Al_2O_3	Al-O(1)	1.969	0.797	1554	6144	7699	15740	15916
	Al-O(2)	1.856	0.792	1665	6377	8042		
$MgAl_2O_4$	Mg-O	1.954	0.566	1719	2340	4059	19869	19269 19192
	Al-O	1.901	0.857	2248	13562	15810		
$Y_3Al_5O_{12}$	Y-O	2.367	0.934	1320	16866	18186	62280	59795 58006
	Al(1)-O	1.937	0.869	2031	13563	15594		
	Al(2)-O	1.761	0.688	7792	20707	28499		
$NdFeO_3$	Nd-O(1)	2.8049	0.9259	145	1617	1763	14190	14521 13854
	Nd-O(2)	2.7820	0.9316	269	3277	3547		
	Fe-O(1)	2.0106	0.8572	359	2602	2961		
	Fe-O(2)	2.0112	0.8557	725	5195	5920		

同时,我们也由晶体的结构数据及介电性质预测了很多复杂晶体的晶格能。这些晶体的晶格能列于表 3.9。

表 3.9 一些复杂离子晶体晶格能的预测值(kJ/mol)

晶体	键型	d^μ	f_i^μ	U_{bc}^μ	U_{bi}^μ	U_b^μ	U_{cal}
$ZnFe_2O_4$	Zn-O	1.97	0.310	2716	1274	3990	18972
	Fe-O	2.04	0.682	4742	10240	14982	
$FeAl_2O_4$	Fe-O	1.969	0.506	1945	2081	4026	19741
	Al-O	1.916	0.824	2751	12965	15715	
$YAlO_3$	Y-O	2.469	0.923	498	5570	6068	14570
	Al-O	1.911	0.800	1566	6936	8502	
$PrMnO_3$	Pr-O(1)	2.8565	0.9209	153	1584	1737	14084
	Pr-O(2)	2.7902	0.9210	310	3232	3542	
	Mn-O(1)	1.9539	0.8047	505	2515	3020	
	Mn-O(2)	2.0493	0.8052	965	4819	5784	
$ZnAl_2O_4$	Zn-O	1.955	0.534	1845	2207	4052	19854
	Al-O	1.902	0.84	2514	13288	15802	
$MnAl_2O_4$	Mn-O	2.006	0.427	1837	2137	3974	19475
	Al-O	1.952	0.836	2528	12974	15501	

续表

晶体	键型	d^{μ}	f_i^{μ}	U_{bc}^{μ}	U_{bi}^{μ}	U_b^{μ}	U_{cal}
$CoAl_2O_4$	Co-O	1.964	0.546	1791	2249	4040	19788
	Al-O	1.911	0.847	2396	13352	15748	
$NdCoO_3$	Nd-O(1)	2.6913	0.929	143	1680	1823	14643
	Nd-O(2)	2.6888	0.9308	280	3368	3648	
	Co-O(1)	1.9305	0.8677	343	2715	3058	
	Co-O(2)	1.9308	0.8672	688	5427	6115	
La_2CuO_4	La-O(1)	2.6335	0.9515	265	7265	7530	18230
	La-O(2)	2.6440	0.9515	329	6425	6754	
	Cu-O(1)	1.8951	0.7457	687	2103	2790	
	Cu-O(2)	2.4209	0.7421	290	867	1156	
$NdCrO_3$	Nd-O(1)	2.7565	0.9282	142	1645	1788	14392
	Nd-O(2)	2.7466	0.9313	273	3311	3584	
	Cr-O(1)	1.9756	0.8726	324	2684	3008	
	Cr-O(2)	1.9778	0.8723	650	5362	6012	
$YBa_2Cu_3O_6$	Ba-O(1)	2.773	0.922	238	2529	2767	22441
	Ba-O(2)	2.911	0.923	113	1216	1329	
	Ba-O(3)	2.911	0.923	113	1216	1329	
	Y-O(2)	2.399	0.947	175	3290	3465	
	Y-O(3)	2.399	0.947	175	3290	3465	
	Cu(1)-O(1)	1.786	0.163	1460	488	1948	
	Cu(1)-O(2)	2.471	0.811	234	1131	1365	
	Cu(2)-O(1)	1.940	0.780	654	2624	3278	
	Cu(2)-O(2)	1.940	0.780	654	2624	3278	
$SrTiO_3$	Sr-O	2.76	0.896	318	2115	2433	17876
	Ti-O	1.953	0.737	3247	12195	15443	
$Lu_3Al_5O_{12}$	Yb-O	2.34	0.921	1620	16825	18445	62303
	Al(1)-O	1.935	0.8453	2398	13182	15579	
	Al(2)-O	1.762	0.6439	8930	19349	28278	

续表

晶体	键型	d^{μ}	f_i^{μ}	U_{bc}^{μ}	U_{bi}^{μ}	U_b^{μ}	U_{cal}
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	Bi-O(3)	2.16	0.96	95	2759	2854	33810
	Bi-O(4)	2.81	0.90	977	10466	11443	
	Sr-O(1)	2.45	0.97	45	1247	1291	
	Sr-O(2)	2.72	0.97	41	1145	1186	
	Sr-O(3)	2.83	0.97	80	2547	2627	
	Sr-O(4)	2.39	0.88	363	2653	3017	
	Ca-O(1)	2.3	0.95	88	1517	1604	
	Ca-O(2)	2.87	0.95	74	1266	1341	
	Cu-O(1)	1.96	0.76	1517	5519	7036	
	Cu-O(3)	2.48	0.46	715	695	1410	
$Yb_3Al_5O_{12}$	Yb-O	2.34	0.920	1614	16766	18380	62235
	Al(1)-O	1.935	0.844	2420	13183	15603	
	Al(2)-O	1.762	0.642	8937	19315	28252	
$Bi_2Sr_2CuO_6$	Bi-O(2)	1.97	0.97	77	2990	3066	23801
	Bi-O(3)	2.80	0.91	882	10614	11496	
	Sr-O(1)	2.59	0.97	85	2383	2469	
	Sr-O(2)	2.81	0.95	134	2182	2316	
	Sr-O(3)	2.87	0.89	73	502	575	
	Cu-O(1)	1.90	0.79	566	2223	2790	
	Cu-O(2)	2.58	0.49	547	643	1090	
$LaMgAl_{11}O_{19}$[15]	La-O(3)	2.810	0.979	62	2419	2410	93514
	La-O(5)	2.676	0.960	122	2325	2447	
	Al(1)-O(4)	1.881	0.826	1379	6586	7965	
	Al(2)-O(1)	2.191	0.845	438	2594	3033	
	Al(2)-O(3)	1.767	0.694	1524	4168	5692	
	Al(3)-O(2)	1.780	0.552	925	1374	2299	
	Al(3)-O(4)	1.749	0.630	2322	4763	7085	
	Al(4)-O(1)	1.870	0.743	2045	5950	7995	
	Al(4)-O(2)	1.951	0.829	1318	6435	7753	
	Al(4)-O(4)	1.973	0.797	3104	9816	2920	
	Al(4)-O(5)	1.841	0.868	2126	1248	3374	
	Al(5)-O(3)	1.974	0.907	711	7677	8388	
	Al(5)-O(5)	1.867	0.791	1665	6342	8007	
	Mg-O(2)	1.960	0.424	569	437	1006	
	Mg-O(4)	1.929	0.527	1419	1650	3069	

参 考 文 献

[1] 潘道皑,赵成大,郑载兴. 物质结构.第二版.北京:高等教育出版社,1989.

[2] 苏勉曾. 固体化学导论. 北京:北京大学出版社,1986.

[3] Sherman J. Chem. Rev.,1932:93-170.

[4] Moody G J J. Chem. Educ.,1965,42:204.

[5] Glasser L,Jenkins H D B. J. Am. Chem. Soc.,2000,122:632.

[6] Anthony R W.固体化学及其应用.苏勉曾,谢高阳,申泮文译. 上海:复旦大学出版社,1989.

[7] Haight G P Jr. J. Chem. Educ.,1968,45:420.

[8] Keer H V. Priciples of the Solid State. Wily Eastern Limited:New Delhi,1994.

[9] Dokurno P,Lubkowski J,Blazejowski J J. Phys. Chem.,1993,97: 2715.

[10] 黄昆,韩汝琦. 固体物理学.北京:高等教育出版社,1988.

[11] Weast R C,Astel M J,Beyer W H. Handbook of Chemistry and Physics. 69th Ed. Forida:CRC Press, 1989.

[12] Jenkins H D B,Waddington T C. Inorg. Chem.,1975,3:369.

[13] Jenkins H D B,Pratt K F. J. Phys. Chem. Solids.,1976,40:85.

[14] Cubiccott D J. Chem. Phys.,1959,31:1646.

[15] Cubiccott D J. Chem. Phys.,1961,34:2189.

[16] Cubiccott D J. Phys. Chem.,1961,65:1058.

[17] Cubiccotti D J. Chem. Phys.,1960,33:1579.

[18] Kapustinskii A F Q. Rev.,1956,10:283.

[19] Jenkins H D B,Thakur K P. J. Chem. Educ.,1979,56:576.

[20] Glasser L. Inorg. Chem.,1995,34:4935.

[21] Blazejowski J,Lubkowski J J. Therm. Anal.,1992,38:2159.

[22] Mallouk T E,Rosenthal G L,Muller G,et al. Inorg. Chem.,1984,23: 3167.

[23] Jenkins H D B,Roobottom H K,Passmore J,et al. Inorg. Chem.,1999,38:3609.

[24] Jenkins H D B,Tudela D,Glasser L. Inorg. Chem.,2002,41: 2364.

[25] Phillips J C. Phys. Rev. Lett.,1968,20: 550.

[26]Phillips J C,Van Vechten J A. Phys. Rev. Lett.,1969,22: 705.

[27] Phillips J C. Rev. Mod. Phys.,1970,42: 317.

[28] Van Vechten J A. Phys. Rev.,1969,182:891.

[29] Van Vechten J A. Phys. Rev.,1969,187:1007.

[30] Van Vechten J A. Phys. Rev. B.,1973,7:1479.

[31] Levine B F. J. Chem. Phys.,1973,59:1463.

[32] Levine B F. Phys. Rev. B.,1969,187:2591.

[33] 张思远.化学物理学报,1991,4:109.

[34] Wu Z J,Zhang S Y. J. Phys. Chem. A,1999,103: 4270.

[35] 张思远.复杂晶体化学键的介电理论及其应用.北京:科学出版社,2005.

[36] Liu D T,Zhang S Y,Wu Z J. Inorg. Chem.,2003,43:2465.

[37] Winterer M,Delaplane R,McGreevy R. J. Appl. Crystallography.,2002,35:434.

第 4 章　无机晶体的热膨胀

表征材料膨胀难易程度的热膨胀系数是材料的重要性能参数之一，材料的热膨胀对物质的结构和物理性质的研究具有非常重要的意义，在高科技新材料的选材、用材中具有非常重要的参考价值。如果材料在加热或者冷却的过程中发生相变，则不同构相晶体的比热差异将引起热膨胀的差异。如果在由不同材料组成的复合材料中，各个组成成分的热膨胀行为不匹配，将会严重地影响材料的性质。

实际应用中，很多材料如激光材料、非线性光学晶体、高温超导材料和巨磁阻材料等均为复杂多元体系，它们是由多种元素和多种化学键组成的。此外，热障涂层材料和各种陶瓷材料等是由一些多晶或者几种晶体组成的复合体。它们在加热和冷却的过程中，不同化学键或者不同晶体的热膨胀系数的差异将导致晶体或者复合材料产生内应力。大到一定程度的内应力会使材料产生微裂纹和破裂，严重影响材料的功能和使用寿命。热膨胀也是矿物材料的重要属性之一，矿物材料热膨胀性能的研究对地球内部的物理过程，温度，压力和组成的确定都有重要的科学意义，所以，在晶体材料以及复合材料中，热膨胀性能的研究具有非常重要的科学意义和实用背景[1～4]。

4.1　热膨胀系数的定义

固体的热膨胀是指材料的体积(体膨胀)或者长度(线膨胀)随着温度的升高而产生变化的现象。材料的膨胀大小用热膨胀系数来表征。假设材料原来的长度为 l_0，温度升高 ΔT 后，长度的变化为 Δl，则

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \Delta T \tag{4.1}$$

式中，α 为材料的线性热膨胀系数，也就是温度升高 1K 时晶体长度的相对变化。

类似地，材料的体积 V 在温度升高 ΔT 后，相应的体积变化为 ΔV，则

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V \Delta T \tag{4.2}$$

式中，α_V 为材料的体积热膨胀系数，即温度升高 1K 时晶体体积的相对变化。

由于晶体的热膨胀系数实际上并不是一个恒定的值，而是一个随着温度变化而改变的变量，所以，热膨胀系数都是指特定温度范围内的平均值。因此，热膨胀系数应该用以下数学形式表达。

线性热膨胀系数

$$\alpha_l = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_p \tag{4.3}$$

体积热膨胀系数

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{4.4}$$

实际上,晶体的热膨胀系数用来描述晶体的热膨胀行为,与晶体结构有关,不同的晶系热膨胀系数的量数不同。例如,单斜、三斜和正交晶系的晶体有三个轴向热膨胀系数,三方、四方和六方晶系的晶体有两个轴向热膨胀系数,而立方晶体和非晶形材料只有一个热膨胀系数。

4.2 格临爱森系数

热膨胀系数可以用格临爱森(Grüneisen)方程来讨论[5],格临爱森的状态方程表示为

$$p = -\frac{dU}{dV} + \gamma\frac{\bar{E}}{V} \tag{4.5}$$

式中,γ为格临爱森常数,它的表达式为

$$\gamma = -\frac{d\ln\omega}{d\ln V} \tag{4.6}$$

式中,ω为晶格振动的频率;V为晶体的体积;p为压力,U为晶格中的原子处于平衡位置时的能量。$\bar{E}$是平均振动能

$$\bar{E} = \sum_j\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_B T}-1}\right)$$

由于热膨胀是在不施加压力情况下体积随温度的变化,所以,当 $p=0$ 时,由式(4.5)可以得到

$$\frac{dU}{dV} = \gamma\frac{\bar{E}}{V} \tag{4.7}$$

能量 $U(V)$函数随体积的变化情况如图 4.1 所示,当原子处于平衡位置时,晶格体积为 V_0,晶格的能量最低,即

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_{V_0} = 0 \tag{4.8}$$

这时,式(4.8)相当于 $U(V)$曲线的最低点处。根据式(4.7),当原子平均振动能 $\bar{E}$ 随温度增加时,$\frac{dU}{dV}$ 必须取正值。如图 4.1 可示,体积必发生膨胀。

由于一般热膨胀 $\Delta V/V_0$ 比较小,可以把式(4.7)左边的 dU/dV 在 V_0 附近展

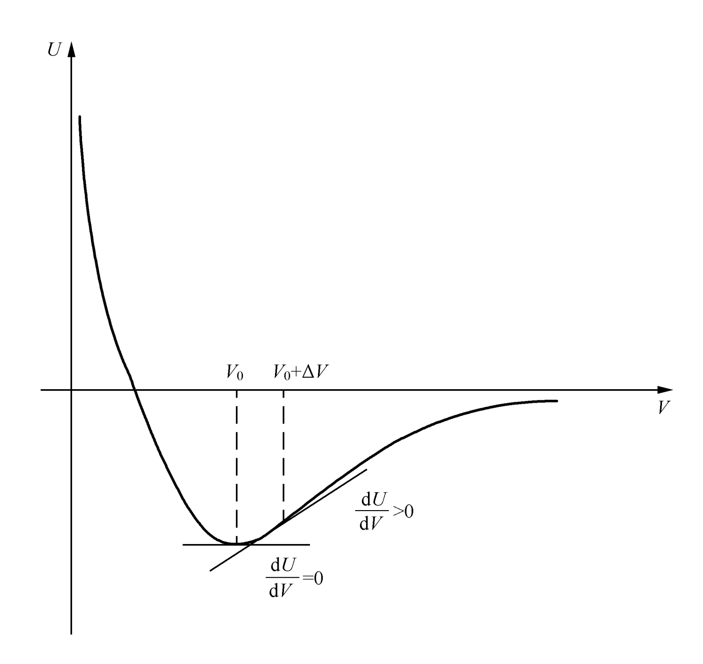


图4.1　晶体中质点非对称性振动的示意图

开，只保留到 ΔV 的一级项，得到

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0}\Delta V=\gamma\frac{\bar{E}}{V}$$

导出

$$\frac{\Delta V}{V_0}=\frac{\gamma}{V_0\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0}}\left(\frac{\bar{E}}{V}\right) \tag{4.9}$$

式中，$V_0\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0}$ 等于晶体的体模量 B_m，将式(4.9)对温度进行微分，得到体积热膨胀系数

$$\alpha_V=\frac{\gamma}{B_m}\frac{C_V}{V} \tag{4.10}$$

式中，C_V 为等容比热。实验证明，热膨胀系数随温度的变化曲线与热容随温度的变化曲线相似，因此，决定材料热膨胀系数的是它的格临爱森常数。

为了解释热膨胀的具体原因，需要结合双原子链的特例进一步说明这个问题。双原子链的振动频率

$$\omega^2=\beta\frac{m+M}{mM}\left\{1\pm\left[1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq\right]^{1/2}\right\} \tag{4.11}$$

式中，$\beta=\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_a$ 为相邻原子间的弹性恢复力；$V(r)$ 为原子间势能；m 和 M

分别为两个原子的质量；a 为平衡时的原子间距；q 为布里渊区的波矢。根据格临爱森常数的定义，得到

$$\gamma = -\frac{\mathrm{d}\ln\omega}{\mathrm{d}\ln(2Na)} = -\frac{1}{2}\left[\frac{\mathrm{d}\ln\beta}{\mathrm{d}\ln(2Na)}\right] = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\ln\beta}{\mathrm{d}\ln a} \tag{4.12}$$

如果将原子势能按级数展开，则原子间的势能可以表示为

$$V(r) = V(a+\delta) = V(a) + \underbrace{\frac{1}{2}\ddot{V}(a)\delta^2}_{\text{简谐近似}} + \underbrace{\frac{1}{6}\dddot{V}(a)\delta^3 + \cdots}_{\text{非简谐近似}} \tag{4.13}$$

显然，$\ddot{V}(a)$ 代表 β，即原子间势能的二次微分，则

$$\gamma = -\frac{\mathrm{d}\ln\beta}{2\mathrm{d}\ln a} = \frac{a\mathrm{d}\beta}{2\beta\mathrm{d}a} = \frac{a\dddot{V}(a)}{2\ddot{V}(a)} \tag{4.14}$$

从势能展开式(4.13)可以知道，如果非简谐作用不存在，即 $\dddot{V}(a)=0$，则 $\gamma=0$。从式(4.10)知道，热膨胀系数 $\alpha=0$，就是说，如果非简谐成分不存在，热膨胀就不会发生。热膨胀产生的物理原因是原子之间的非简谐振动。

除了非简谐振动是导致晶体热膨胀的物理原因外，晶体中各种热缺陷的形成也会造成局部点阵的畸变和膨胀，所以高温时还需要考虑热缺陷对热膨胀的影响。其次，当材料的晶体结构是开放型时，除了原子间距离的变化引起晶格膨胀外，还有两种附加效应会影响材料晶格的膨胀行为，即原子向结构中的开放空间做各向异性的振动使材料的热膨胀系数变小；多面体的旋转耦合作用，即键角大小的改变导致次级近邻原子间距的变化，对材料晶格的热膨胀产生一定的影响。

尽管绝大多数材料具有热胀冷缩，性质，即具有正的热膨胀系数，但有些材料也呈现冷胀热缩现象，这些材料的膨胀系数为负值，如 ZrW_2O_8[6]，ZrV_2O_7[7]，$AlPO_4$-17[8]，$Sc_2(WO_4)_3$[9]，$CuScO_2$[10]，低温区的 $PbTiO_3$[11] 和一些开放结构如 SiO_2 等。负热膨胀和正热膨胀的产生机理有着本质的不同：负热膨胀的产生可能由于材料晶格中桥原子的低能横向热振动，也可能由于刚性多面体的旋转耦合，还可能由于发生的结构相变和材料中阳离子的迁移[12,13]。

4.3 热膨胀系数的测定

热膨胀测量是材料热性能研究的一种重要物理方法[14]。热膨胀系数的测量可以直接通过测量材料尺寸的变化，也可根据材料晶胞参数随温度的变化计算其热膨胀系数。按测量对象的不同可以将测量方法分为宏观方法和微观方法两种。

4.3.1 宏观方法

宏观方法是指直接测量宏观材料受热时外观尺寸的变化，测量宏观材料外观

尺寸变化的仪器称为热膨胀仪。热膨胀仪种类繁多，按其测量原理可以分为光学式、电测式和机械式三种类型。

1. 光学膨胀仪

光学膨胀仪是一种利用光学原理放大并检测热膨胀量的较精密仪器，包括杠杆式膨胀仪，光干涉法膨胀仪等。

2. 电测式膨胀仪

电测式膨胀仪是利用电学原理放大并检测试样的热膨胀量的仪器。其测量原理是把试样的长度转换为相应的电信号，再对电信号进行处理，画出膨胀曲线，主要有电感式膨胀仪和电容式膨胀仪。

3. 机械式膨胀仪

机械式膨胀仪是用机械方法放大并检测试样的热膨胀量的仪器，包括千分表式膨胀仪和机械杠杆式膨胀仪等。

4.3.2　微观方法

微观方法是测量晶体受热时晶胞参数的变化，主要有X射线衍射法，中子衍射法和同步辐射法三种方法。

4.4　热膨胀系数的计算方法

热膨胀系数的计算经历了定性到定量的过程。随着实验技术的进步，膨胀实验数据的增加，计算机技术的飞速发展以及固体物理学等方面研究的深入和发展，人们逐步发展了计算热膨胀系数的各种方法，本节将对一些主要的方法进行扼要介绍。

4.4.1　晶体化学计算方法

经典化学结构理论指出，物质的内部结构完全决定物质的化学和物理性能。计算膨胀系数的晶体化学方法是指运用晶体的结构知识，从晶体化学角度出发，如晶体的组成、结构、化学键、原子价态、配位数及外层电子结构等，讨论膨胀系数。晶体化学方法不仅给出热膨胀系数的晶体化学解释，也为推测材料的热膨胀系数提供一种手段。因为一般来说，相同结构、组成相似的晶体具有相同或相近的热膨胀行为[15]。晶体化学方法通常采用相同结构或者同一化学系列的化合物的热膨胀数据来分析材料的热膨胀系数和材料的组成、结构、化学键、原子价态、配位数及

外层电子结构等化学参数之间的关系。

1. Megaw 方法

1938 年,Megaw[16]指出对于只由一种化学键组成的晶体,其热膨胀系数与饱令化学键强度有关,并提出它们的相关关系式

$$\alpha \propto M^2/z^2 \tag{4.15}$$

式中,M 和 z 分别为化学键中阳离子的配位数和有效电荷;z/M 为饱令化学键键强度。

一般情况下,简单离子化合物的热膨胀系数与阳离子的化合价和配位数的关系能够很好地符合式(4.15)。但是矿物中的金属与氧形成的化学键,尤其是有高配位数的低价金属形成的化学键的热膨胀与用 Megaw 提出的半经验方法估计的热膨胀值相差甚远。1971 年,Megaw[17]针对晶体的热膨胀又提出了一些定性的规律。他认为晶体的热膨胀是化学键膨胀和多面体倾斜效应共同作用的结果,其中化学键的膨胀与饱令化学键强度成反比;对于某些晶体结构(空间网络结构),多面体倾斜导致的膨胀是晶体膨胀的主要来源。

2. Hazen 的半经验方法

由于 Megaw 的经验定量关系不能正确估算矿物中金属和氧之间化学键的膨胀。Hazen 和 Prewitt[18]分析了简单氧化物和硅酸盐结构中金属与氧原子之间的距离在室温到 1000℃温度下的变化数据,得到一系列晶体的化学键的热膨胀系数(表 4.1),并从热膨胀系数与化学键强度的关系曲线(图 4.2)得到两者之间的关系式

$$\bar{\alpha} = 32.9\times(0.75 - Z/M)\times 10^{-6}\,(\mathrm{K}^{-1}) \tag{4.16}$$

式中,Z 为阳离子在化学键中呈现的化合价;M 为阳离子的配位数。

表 4.1 含氧矿物的金属-氧化学键的平均热膨胀系数 α 的测量值(10^{-6}/K)(23～1000℃)

阳离子	平均键长	化合价/配位数	α	$\frac{\alpha}{0.75 - Z/M}$
Si	1.61	4/4	0.0	0
Al	1.74	3/4	0.0	0
Al	1.89	3/6	8.8	35.2
Cr	1.97	3/6	7.3	29.2
Fe	2.00	3/6	7.5	30.0
Be	1.63	2/4	9.1	36.4
Ni	2.05	2/6	14.8	35.2
Mg	2.08	2/6	14.2	33.8

续表

阳离子	平均键长	化合价/配位数	α	$\frac{\alpha}{0.75-Z/M}$
Co	2.11	2/6	13.8	32.9
Fe	2.14	2/6	14.0	33.3
Mn	2.19	2/6	14.0	33.3
Ca	2.36	2/6	13.5	32.1
Sr	2.54	2/6	14.0	33.3
Ba	2.71	2/6	14.0	33.3
Mg	2.25	2/8	15.4	30.8
Ca	2.48	2/8	16.0	32.0
Li	2.12	1/6	19.5	33.4
Na	2.56	1/6	20.0	32.0

注：半径数据来源于 Shannon 的离子半径[19]，平均化学键键长的单位为埃(Å)。

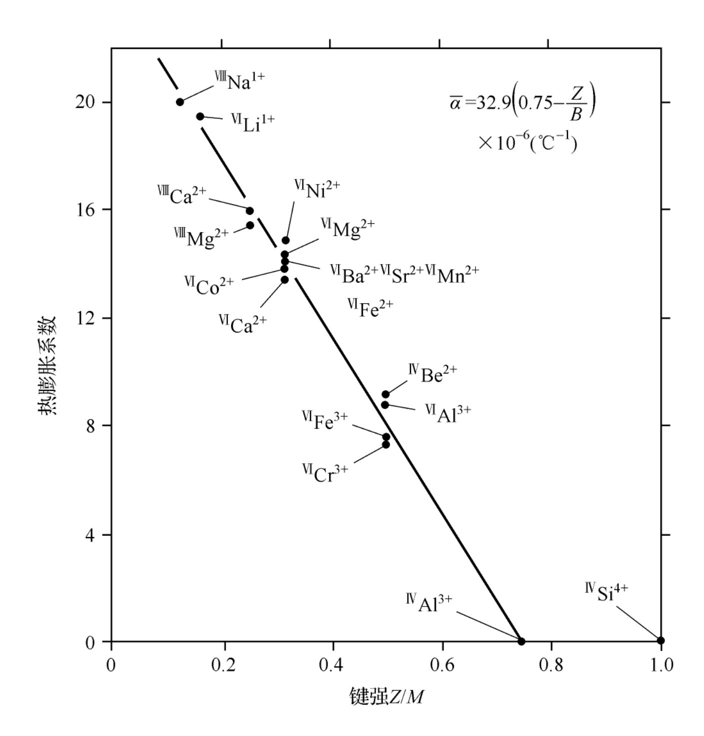


图 4.2　平均热膨胀系数与键强的关系，阳离子用 $^{M}R^{Z}$ 形式表示，M 和 Z 分别为阳离子的配位数和化合价

根据式(4.16)，当化学键中阳离子的化合价和配位数已知时，可以估算化学键

的热膨胀系数，预测的各种金属氧化物的化学键的平均热膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 列于表 4.2。

表 4.2 由 Hanzen 公式预测的金属氧化物中金属-氧化学键的平均热膨胀系数(10^{-6}/K)

阳离子	Z/M	$\bar{\alpha}$	阳离子	Z/M	$\bar{\alpha}$	阳离子	Z/M	$\bar{\alpha}$
Al	3/4	0	B	3/4	0	Ni	2/6	13.8
Al	3/6	8.2	Ga	3/4	0	Rb	1/6	19.5
Ba	2/6	13.8	Ge	4/4	0	Rb	1/8	20.6
Ba	2/8	16.4	K	1/6	19.5	Si	4/4	0
Be	2/4	8.2	K	1/8	20.6	Sr	2/6	13.8
Ca	2/6	13.8	K	1/12	27.4	Sr	2/8	16.4
Ca	2/8	16.4	Li	1/4	16.4	U	4/8	8.2
Co	2/4	13.8	Li	1/6	19.5	V	3/6	8.2
Co	2/6	8.2	Mg	2/6	13.8	W	4/4	0
Cr	3/6	8.2	Mg	2/8	16.4	W	6/4	0
Cs	1/7	20.6	Mn	2/6	13.8	W	6/6	0
Fe	2/4	8.2	Mn	2/8	16.4	Zn	2/4	8.2
Fe	2/6	13.8	Mn	3/6	8.2	Zn	2/6	13.8
Fe	3/4	0	Na	1/6	19.5	Zn	4/4	2.7
Fe	3/6	8.2	Na	1/8	20.6			

从表 4.2 中的结果可以看出，该方法在讨论化学键的膨胀时只考虑阳离子的化合价和配位数，忽略了其他因素对化学键膨胀的影响，因此，使用该方法计算化学键的热膨胀系数时，不能体现不同化合物中组成相同的化学键(方镁石，镁橄榄石和透辉石中都有 Mg-O 键)或者结构类似但组成不同的化学键(同属岩盐结构的二价金属氧化物，价态相等，阳离子的配位数相同，但组成不同)的热膨胀行为的差异。实际上，不同化合物中，离子间的相互作用是不同的，仅仅化合价和配位数两个因素将会使计算结果产生较大的误差。

3. Van Uitert 方法

Van Uitert 等[20]认为当其他因素相同时，材料的熔点直接反映材料晶格结合能的大小；材料的热膨胀系数也可以反映材料晶格结合能的大小，并且熔点和结合能关系与热膨胀系数和结合能关系正好相反。他在分析了实验所测的岩盐结构(a)、立方 CsCl 结构(b)、萤石结构(c)、钙钛矿结构(e)、金刚石结构(f)、斜锆石矿结构(h)、刚玉型结构(i)、钛铁矿结构(k)、尖晶石结构(l)、石榴石结构(m)和间隙密堆积结构(n)的化合物的平均热膨胀系数和熔点数据(表 4.3 和图 4.3)后得到以下结论。

（1）对于立方 NaCl 型、CsCl 型、萤石型结构和 WO_3、FeF_3 型等阳离子的轨道方向与位置对称性匹配的化合物，平均热膨胀系数与熔点的关系为

$$\alpha_L \times T_p = 0.027 \tag{4.17}$$

式中，α_L 为材料的平均热膨胀系数，单位为 10^{-6}/K；T_p 为材料的熔点，单位为摄氏度。

（2）对于银卤化物、阴离子密堆积的化合物、石榴石、单斜结构的 ZrO_2、HfO_2、密堆积的金属及它们的碳化物和氮化物等，平均热膨胀系数与熔点的关系为

$$\alpha_L \times T_p = 0.016 \tag{4.18}$$

（3）当处于八面体对称性的离子轨道趋于 sp^3 杂化或者当离子的配位环境变成四面体或平面对称性时，平均膨胀系数与熔点的乘积将大大减小，减小的幅度与阳离子到配位原子的平均距离相关。

表 4.3　氧化物、卤化物和半导体的热膨胀系数（10^{-6}/K）和熔点（摄氏度）数据

（括号指材料的结构，具体意义见文中所述）

晶体	熔点	热膨胀系数	$\alpha_L M_p$	晶体	熔点	热膨胀系数	$\alpha_L M_p$
LiF(a)	842	33	0.028	MgO(a)	2800	10	0.029
LiCl(a)	614	44	0.027	CaO(a)	2580	11	0.028
LiBr(a)	547	50	0.027	SrO(a)	2430	13	0.030
LiI(a)	450	59	0.027	MnO(a)	1875	14	0.025
NaF(a)	988	32	0.031	CoO(a)	1935	14	0.026
NaCl(a)	801	40	0.032	NiO(a)	1990	14	0.027
NaBr(a)	755	42	0.032	ZnO(g)	1975	7.2	0.014
NaI(a)	651	46	0.030	ZrO_2(c)	2700	10	0.027
KF(a)	866	29	0.025	ZrO_2(h)		6	0.016
KCl(a)	776	37	0.028	HfO_2(c)	2900	9	0.027
KBr(a)	730	39	0.028	HfO_2(h)		5.7	0.016
KI(a)	686	41	0.028	ThO_2(c)	3390	8	0.028
RbF(a)	775	34	0.026	UO_2(c)	2800	9.9	0.028
RbCl(a)	715	36	0.026	Al_2O_3(i)	2045	7.5	0.015
RbBr(a)	682	38	0.026	Ga_2O_3(i)	1740	9.0	0.016
AgCl(a)	455	30	0.014	Cr_2O_3(i)	2300	7.5	0.017
AgBr(a)	432	30	0.013	Fe_2O_3(i)	1565	10.8	0.017
CsBr(b)	636	47	0.030	WO_3(d)	1473	15	0.022
CsI(b)	621	49	0.031	$LiAlO_2$(j)	1700	10.8	0.018
TlCl(b)	431	5.4	0.023	$LiNbO_3$(k)	1170	12.8	0.015

续表

晶体	熔点	热膨胀系数	$\alpha_L M_p$	晶体	熔点	热膨胀系数	$\alpha_L M_p$
TlBr(b)	460	5.1	0.023	$LiTaO_3$(k)	1560	11.5	0.018
TlI(b)	452	5.1	0.023	$BeAl_2O_4$(l)	1870	9	0.017
CaF_2(c)	1408	19	0.027	$MgAl_2O_4$(l)	2135	8.1	0.017
SrF_2(c)	1452	18	0.026	$ZnAl_2O_4$(l)	1970	8.3	0.016
BaF_2(c)	1320	19	0.025	$BaAl_2O_4$(l)	1815	8.1	0.015
PbF_2(c)	855	31.7	0.028	$YAlO_3$(d)	1880	8.2	0.016
FeF_3(d)	1300	19	0.025	$Y_3Al_5O_{12}$(m)	1970	8	0.016
$NaMgF_3$(e)	1030	28	0.029	$MgFe_2O_4$(l)	1800	9	0.016
$NaNbO_3$(d)	1415	10.8	0.016	$NiFe_2O_4$(l)	1750	9.4	0.016
C(f)	3677	1.4	0.005	$CoTiO_3$(d)	1988	8.5	0.017
Si(f)	1410	3.2	0.005	$SrTiO_3$(d)	1900	9.3	0.018
Ge(f)	936	5.6	0.005	$BaTiO_3$(d)	1618	9.4	0.015
α-Sn(f)	232	5.2	0.001	$FeTiO_3$(l)	1470	10.8	0.016
BeO(g)	2530	6.5	0.016	$CaZrO_3$(d)	2325	7.5	0.016

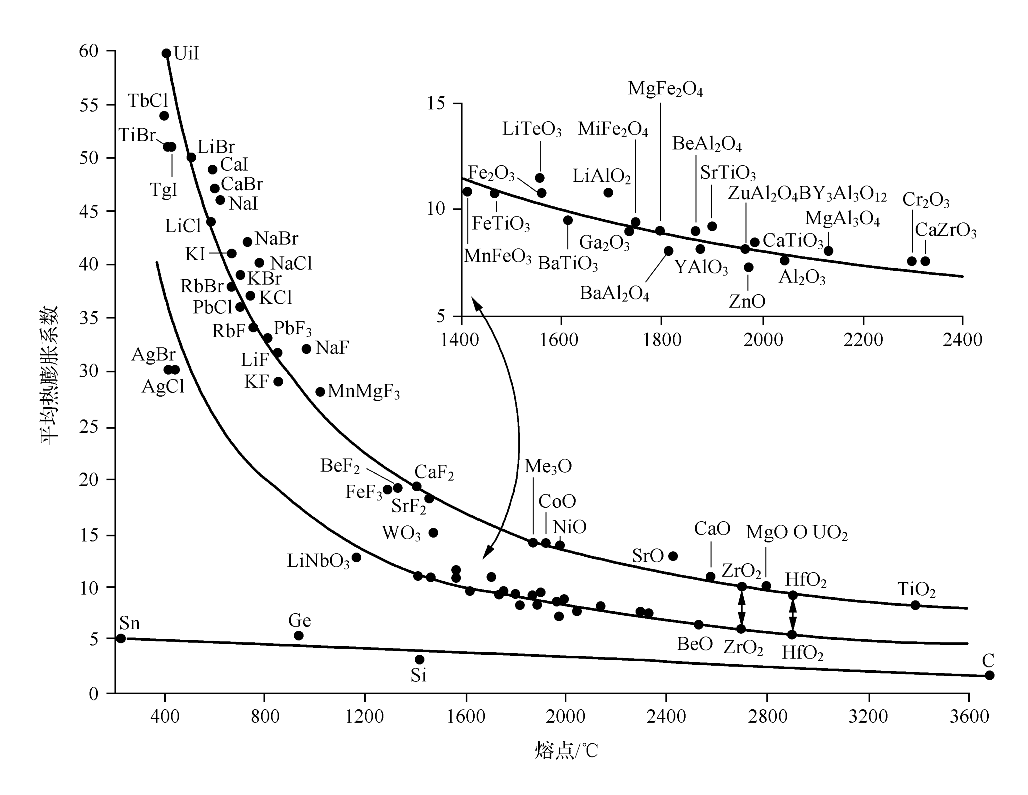


图 4.3　平均热膨胀系数和熔点的乘积(上面线等于 0.027,中间线等于 0.016)

(4) Van Uitert 等[21]发现同属氟铈矿结构的稀土氧化物和稀土氟化物,其热膨胀系数与熔点的曲线可以用两者乘积为 0.020 的曲线拟合(图 4.4)。

Van Uitert 等从原子轨道方向、原子排列及结合能角度出发得到热膨胀系数与熔点的半经验关系,并给出热膨胀系数的变化规律,但是,计算热膨胀系数时,需要材料的熔点数据,而且研究对象局限于高对称性结构的化合物晶体。

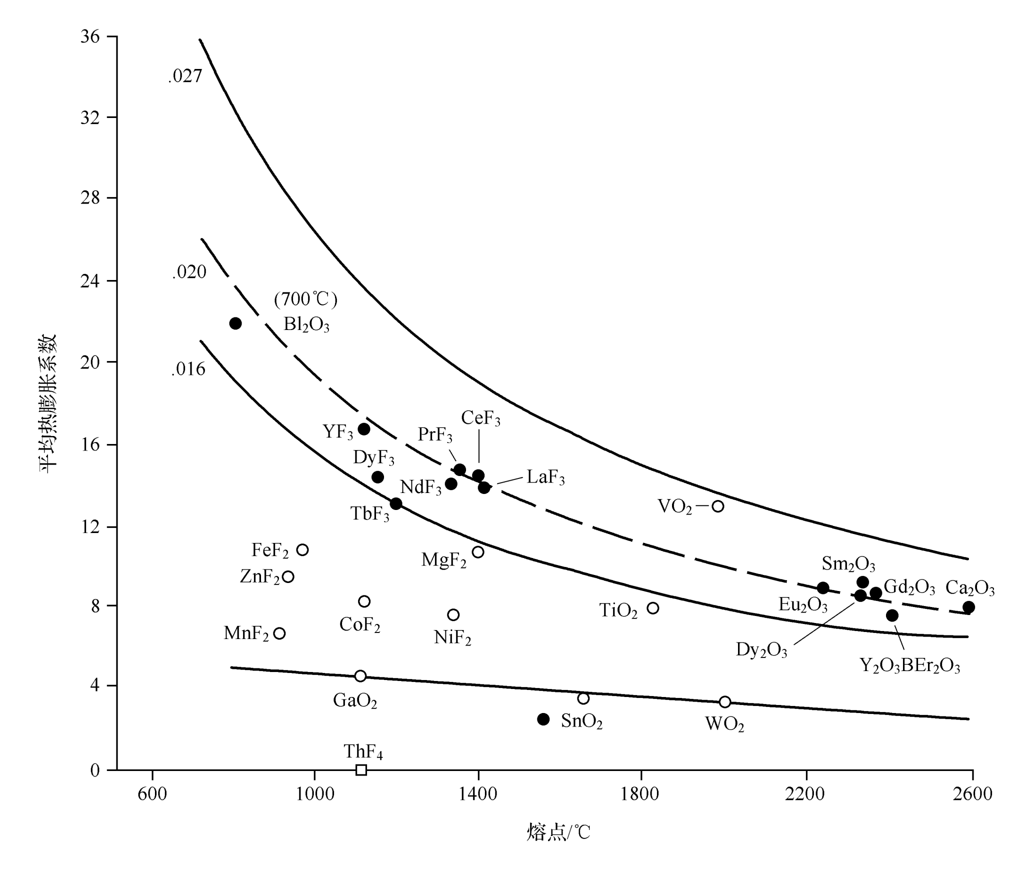


图 4.4　稀土化合物(●)、具有金红石结构的材料(○)以及 TbF_4 热膨胀系数和熔点的乘积

4. Brown 的键价模型

Brown 等在他建立的键价模型[22,23]的基础上,考虑 Cameron 等[24]认为的化学键热膨胀与力常数成反比的关系,利用扭曲理论[23]的思想,建立通过力常数估算化学键热键膨胀的经验公式

$$dR/dT = 1.35k/G \tag{4.19}$$

式中,k 为玻尔兹曼常数;R 为化学键长;力常数 G 由以下关系式计算

$$G = as' - b[1 - \exp(-as/b)] \tag{4.20}$$

式中，s' 和 s 分别为化学键在初始温度和目标温度的键价；a 和 b 为与化学键有关的半经验常数，由化学键的力常数与键价的拟合决定其值大小，a 和 b 的取值上限分别为 505 N/m 和 100 N/m，取值下限分别为 405 N/m 和 200 N/m。键价由下式计算[25]

$$s = \exp[(R_0 - R)/B] \tag{4.21}$$

式中，R_0 为常温常压下化合物单键的键长；B 为经验参数，通常 B 取 0.37[26]。计算结果见表 4.4。

表 4.4　Brown 的计算和实验 dR/dT 值[22]

晶体（空间群）	温度范围/K	化学键	dR/dT/(10^{-6}Å/K)	
			理论值	实验值
$CuAlO_2$ (R-3m)	295～1200	Cu-O*2	16	9(3)
		Al-O*6	16	20(3)
BaClF ($P$4/nmm)	297～883	Ba-F*4	53	64(4)
		Ba-Cl1	78	99(6)
		Ba-Cl2*4	78	103(7)
$LiIO_3$ ($P$6/3)	299～460	Li-O*3	103	44(7)
		Li-O′*3	103	95(49)
		I-O*3	3	−8(52)
Ni_2SiO_4 ($Pbnm$)	298～1173	Ni1-O1*2	32	30(10)
		Ni1-O2*2	32	31(19)
		Ni1-O3*2	32	35(11)
		Ni2-O1	32	37(23)
		Ni2-O2	32	14(10)
		Ni2-O3*2	32	36(12)
		Ni2-O3′*2	32	21(9)
		Si-O1	6	6(8)
		Si-O2	6	−0(13)
		Si-O3*2	6	−1(10)
$Mg_3Al_2(SO_4)_3$ (Ia3d)	298～1023	Mg-O*4	53	16(11)
		Mg-O′*4	53	44(3)
		Al-O*6	16	14(3)
		Si-O*4	6	1(5)

续表

晶体（空间群）	温度范围/K	化学键	dR/dT/(10^{-6}Å/K)	
			理论值	实验值
$MgGeO_3$ ($C2/c$)	293～893	Mg1-O1*2	40	10(16)
		Mg1-O1′*2	40	49(8)
		Mg1-O2*2	23	34(5)
		Mg2-O1*2	23	51(16)
		Mg2-O2*2	19	−6(9)
		Mg2-O3*2	78	68(31)
		Ge-O1	6	0(8)
		Ge-O2	5	4(6)
		Ge-O3	7	18(4)
		Ge-O3′	7	−1(26)
$KLiSiO_4$ ($P6/3$)	293～568	Li-O1	62	224(349)
		Li-O2*3	51	44(84)
		K-O1*3	306	125(21)
		K-O2*3	204	91(4)
		K-O2′*3	204	240(82)
		S-O1	3	−238(20)
		S-O2*3	3	−63(18)
Al_2SiO_5 (Andalusite) ($Pnnm$)	300～1273	Al1-O1*2	17	2(1)
		Al1-O3*2	12	4(1)
		Al1-O4*2	22	69(2)
		Al2-O2	14	14(3)
		Al2-O2′	14	23(6)
		Al2-O3	9	9(2)
		Al2-O4*2	13	4(1)
		Si-O1	5	3(3)
		Si-O2	6	1(3)
		Si-O4*2	6	−1(2)

Khan[26]、Singh 和 Wiedemeier[27]也曾分别利用下面公式从晶体化学角度分别讨论了碱卤化物和难熔碳、氮化物的热膨胀系数的计算

$$\alpha = 113.4 - 290.9(r^+/r^-) + 379.8(r^+/r^-)^2 - 166.6(r^+/r^-)^3 \quad (4.22)$$

$$a_T = a_{298} + S^2 n \frac{r^+ + r^-}{Z_+ + Z_-} 10^{-4} \Delta T \quad (4.23)$$

式中，r^+，r^- 分别为阳、阴离子的半径大小；Z_+ 和 Z_- 则分别为阳、阴离子的化合价；a_T 和 a_{298} 为在温度 T 和 298K 时晶胞参数的大小；S^2 为化学键的离子性成分，对于氧化物和硅酸盐，S^2 为 0.50，对于卤化物，S^2 为 0.75，对于硫化物，S^2 为 0.4，对于磷酸盐、砷酸盐，S^2 为 0.25，对于硝酸盐、碳酸盐，S^2 为 0.20；n 为配位数；ΔT 为温度变化范围。

从晶体化学角度分析材料的膨胀行为，还必须考虑晶体成分的影响作用[28～32]。如表 4.5 所示，在结构相同，温度范围一样的条件下，随着 Sr，Ba 成分的变化，测得的$(Sr,Ba)Al_2O_4$的热膨胀系数也随之发生变化[32]。各种陶瓷材料和高温超导体的热膨胀也与掺杂的杂质及其掺杂量有很大的关系[33]。

表 4.5 $(Sr,Ba)Al_2O_4$ 固熔体系列的线性热膨胀系数$(10^{-6}/K)$，$\alpha_\perp$ 和 $\alpha_{/\!/}$ 分别为垂直和平行 c 轴方向的热膨胀系数

化合物	线性热膨胀系数/$(10^{-6}/K)$		体积热膨胀系数
	$\alpha_\perp$	$\alpha_{/\!/}$	
$SrAl_2O_4$	8.0	21.9	38.5
$Sr_{0.9}Ba_{0.1}Al_2O_4$	7.16	19.2	34.1
$Sr_{0.8}Ba_{0.2}Al_2O_4$	8.10	17.8	34.5
$Sr_{0.7}Ba_{0.3}Al_2O_4$	7.95	17.2	33.4
$Sr_{0.575}Ba_{0.425}Al_2O_4$	6.36	12.2	25.0
$Sr_{0.4}Ba_{0.6}Al_2O_4$	7.25	13.3	26.5
$Sr_{0.2}Ba_{0.8}Al_2O_4$	7.56	11.9	28.3
$BaAl_2O_4$	7.95	9.24	26.0

晶体化学方法是研究材料热膨胀系数的有效方法，但是，由于材料的热膨胀系数和晶体化学参数之间的定量关系尚未完全弄清，目前仅能对简单结构的化合物的热膨胀系数进行计算。虽然，一般情况下，相同结构的晶体具有相同或者相近的热膨胀行为，但是，某些晶体中也存在例外情况，如刚玉结构型晶体 Al_2O_3、Cr_2O_3、Ga_2O_3、Rh_2O_3、Ti_2O_3 和 V_2O_3 等的热膨胀系数差别很大[34]。

4.4.2 理论计算方法

理论计算方法是从量子力学、固体物理、统计热力学等角度来研究晶体的热膨胀。随着计算数学在理论概念和方法上的发展，现代计算机的速度、容量提高和科学测试仪器的进步为理论计算提供了丰富的实验数据和必要条件，使从头计算材料的各种属性成为现实[35]。下面介绍几种主要方法。

1. 晶格动力学

晶格振动的基本理论可追溯到波恩的晶格动力学理论[36]。早期的理论目标是建立基本属性的动力学矩阵,在研究中未考虑对晶格振动有关键影响的电子运动的作用。直到20世纪70年代,Pick等[37]把电子运动的作用归入晶格振动中后才使晶格动力学可以处理具体问题。利用晶格动力学计算材料的热膨胀问题可归结为以下几步:第一,选取合适的势能模型描述原子间的相互作用;第二,计算原子间的力常数,从而得到材料晶格的声子色散曲线;第三,通过材料的声子色散曲线计算晶体的格临爱森参数,再用下面关系式计算材料的热膨胀系数

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{V B_T} \tag{4.24}$$

式中,γ为格临爱森参数;C_V 为等温热容;V 为体积;B_T 为等温体模量。

晶格动力学的计算需要确定描述原子间相互作用的势能模型。我们首先总结计算热膨胀系数的各种势能模型。原子之间的结合力决定材料的结构及其内禀力学和电磁特性。在固体物理和化学键理论中普遍认为存在金属键、离子键、共价键和范德瓦耳斯键四种不同的原子结合键。原子间的结合力不同,采用的相互作用势能模型也不同。可能用到的原子间相互作用的势能模型归纳如下[35]。

1)经验势能模型

晶体的经典相互作用势能可写成如下形式

$$E_{tot} = \frac{1}{2}\sum_{i=1\neq j}^{N}\sum_{j=1\neq i}^{N}\psi_{ij}(r_{ij}) \tag{4.25}$$

式中,r_{ij} 为 i 和 j 两个原子之间的距离;ψ_{ij} 为两个原子间的相互作用势。两个原子间的相互作用势能有各种表示方式。

不包括任何内聚力的情况下,最简单的经典势能是硬球(hard sphere)模型,即

$$\psi_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & (r_{ij} \leqslant r_0) \\ 0, & (r_{ij} > r_0) \end{cases} \tag{4.26}$$

式中,r_0为内截止半径,即硬球半径。

针对惰性气体的研究发展起来的包含排斥作用和吸引作用在内的伦纳德-琼斯(Lennard-Jones)势能可表述为

$$\psi_{ij}(r_{ij}) = \frac{C_1}{r_{ij}^n} - \frac{C_2}{r_{ij}^m} \tag{4.27}$$

式中,C_1和 C_2都是可调参数,通常取 $n=12$ 和 $m=6$。

描述离子系统的莫尔斯(Morse)势能则表述为

$$\psi_{ij}(r_{ij}) = C\{\exp[-2a(r_{ij}-r_0)] - 2\exp[-a(r_{ij}-r_0)]\} \tag{4.28}$$

式中，C、a 和 r_0 都是可调参数。

用来研究离子化合物的还有贝克汉姆(Buckingham)势能，即

$$U_{ij}(r)=\frac{Z_iZ_je^2}{r}+A_{ij}\exp\left(-\frac{r}{R_{ij}}\right)-\frac{C_{ij}}{r^6} \tag{4.29}$$

式中，右边第一项代表库仑作用；第二项为 Born-Mayer 斥力；第三项代表散射作用；r 为原子 i 与原子 j 之间的距离；Z_i 为原子 i 的有效电荷；A_{ij}，R_{ij} 和 C_{ij} 是由与实验值拟合确定的原子对间的短程作用参数。

描述共价型化合物并包含三体作用的斯梯林格-韦伯(Stillinger-Weber)势能，即

$$V=\frac{1}{2}\sum_{ij}\phi(r_{ij})+\sum_{ijk}g(r_{ij})g(r_{ik})\left(\cos\theta_{jik}+\frac{1}{3}\right)^2 \tag{4.30}$$

式中，θ_{jik} 为 ij 键与 ik 键之间的夹角；$g(r)$ 为衰减函数。

2）各向同性多体对的泛函势

原子的内聚能是由该原子所在格位处的局域电子密度决定的，近邻原子影响局域电子密度。在这种思想下，系统在绝对零度时的总能量可表示为

$$E_{\text{tot}}=\sum_{i}^{N}F(\rho_i)+\frac{1}{2}\sum_{i=1\neq j}^{N}\sum_{j=1\neq i}^{N}V(r_{ij}) \tag{4.31}$$

式中，$F(\rho_i)$ 表示相互吸引作用，它是原子处的局域电子密度(ρ_i)的函数；$V(r_{ij})$ 为原子间势能函数，主要表示排斥作用，仅依赖于原子间隔 r_{ij}，$V(r_{ij})$ 一般是通过自洽拟合方法得到的。

此外，还有键级(bond order potentials)势能模型，紧束缚(tight-binding)势能模型，局域电子密度泛函理论，蒙特卡罗(Monte Carlo)方法[38]等，这里不再一一介绍。

2. 固体物理学方法

固体物理学认为，材料晶格热膨胀的本质在于内部质点的非简谐振动。因此，从固体物理学角度来看，计算热膨胀系数首先是找到能够反映晶体晶格非简谐振动的势能；或者从格临爱森参数与热膨胀系数的关系计算热膨胀系数；或者利用不同温度下的状态方程，计算不同温度下的晶体的体积从而得到材料的热膨胀系数。下面介绍几种典型方法。

1）Ruffa 计算模型

考虑到晶体的热膨胀来源于原子间势能的非对称性，利用莫尔斯势能

$$V(r)=D\left[1-\mathrm{e}^{-a(r-r_0)}\right]^2$$

式中，D 为势能深度；a 为势能宽度的倒数；r_0 为势能最小时的位置。Ruffa[39]在德拜近似条件下(假定德拜温度是常数)，提出计算立方金属晶体热膨胀系数的定

域连续体模型。低温下,材料中原子间距的平均热膨胀和线性热膨胀系数可由以下关系式表示

$$\Delta l/l=(3kT/2ar_nD)(T/\theta_D)^3 f(x_D) \tag{4.32}$$

$$\alpha(T)=(3k/2ar_nD)(T/\theta_D)^3 g(x_D) \tag{4.33}$$

其中

$$x_D=\theta_D/T$$

$$f(x_D)=\int_0^{x_D}\frac{x^3\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}$$

$$g(x_D)=\int_0^{x_D}\frac{x^4\mathrm{e}^x\,\mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}$$

式中,θ_D 为德拜温度;r_n 为某个温度下原子间的距离。

为了扩展这种计算方法的使用范围,将原来提出的计算方法推广到绝缘体材料高温热膨胀系数的计算,Ruffa[40]又提出原子间距的相对膨胀和热膨胀系数的一级校正,校正公式分别如下

$$(\Delta l/l)_1=(3kT/2ar_nD)(kT/4D)(T/\theta_D)^3 f_1(x_D) \tag{4.34}$$

$$\alpha(T)_1=(3k/2ar_nD)(kT/2D)(T/\theta_D)^3 g_1(x_D) \tag{4.35}$$

其中

$$f_1(x_D)=\int_0^{x_D}\frac{x^4(1+\mathrm{e}^x)\,\mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}$$

$$g_1(x_D)=\int_0^{x_D}\frac{x^5\mathrm{e}^x(1+\mathrm{e}^x)\,\mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x-1)^3}$$

Ruffa[39]用校正后的公式计算了碱卤化物及几个高温材料的平均热膨胀随温度的情况,计算结果分别列于表4.6和表4.7中。

表4.6　碱金属卤化物在不同温度下原子间距平均热膨胀的百分比($\Delta l/l$)

晶体		温度/K									
		50	100	150	200	250	293	400	500	600	700
LiF	计算	−0.466	−0.427	−0.368	−0.267	−0.131	0	0.377	0.767	1.180	1.614
	验实	−0.481	−0.453	−0.378	−0.275	−0.140	0	0.405	0.805	1.227	1.678
LiCl	计算	−0.703	−0.639	−0.512	−0.350	−0.168	0	0.440	0.872	1.318	
	验实		−0.706	−0.558	−0.381	−0.183	0	0.491	0.993	1.539	
NaF	计算	−0.612	−0.567	−0.463	−0.320	0.155	0	0.407	0.813	1.235	1.670
	验实	−0.547	−0.500	−0.409	−0.285	−0.137	0	0.381	0.759	1.159	1.584
NaCl	计算	−0.813	−0.712	−0.550	−0.360	−0.155	0	0.5514	0.912	1.372	1.830
	验实	−0.772	−0.666	−0.521	−0.352	−0.168	0	0.448	0.896	1.371	1.878

续表

晶体		温度/K									
		50	100	150	200	250	293	400	500	600	700
NaBr	计算	−0.912	−0.774	−0.592	−0.402	−0.185	0	0.574	0.922	1.392	1.867
	验实	−0.836	−0.710	−0.551	−0.370	−0.173	0	0.461	0.925	1.427	1.970
KF	计算	−0.837	−0.741	−0.574	−0.392	−0.186	0	0.477	0.944	1.425	
	验实		−0.519	−0.410	−0.275	−0.131	0	0.353	0.723	1.137	
KCl	计算	−0.941	−0.803	−0.604	−0.386	−0.194	0	0.492	0.961	1.379	1.944
	验实	−0.723	−0.626	−0.487	−0.328	−0.155	0	0.407	0.818	1.259	1.735
KBr	计算	−1.042	−0.867	−0.643	−0.433	−0.204	0	0.516	1.015	1.520	2.043
	验实	−0.794	−0.639	−0.517	−0.345	−0.162	0	0.429	0.846	1.289	1.769
RbCl	计算	−1.097	−0.910	−0.687	−0.454	−0.211	0	0.544	1.063	1.593	2.143
	验实	−0.729	−0.622	−0.484	−0.326	−0.157	0	0.407	0.824	1.268	1.734
RbBr	计算	−1.118	−0.916	−0.689	−0.453	−0.214	0	0.535	0.931	1.583	2.128
	验实	−0.786	−0.655	−0.503	−0.335	−0.158	0	0.421	0.829	1.258	1.713

表 4.7　几种高温材料在不同温度下原子间距平均热膨胀的百分比($\Delta l/l$)

晶体		温度/K										
		100	200	293	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
MgO	计算	−0.105	−0.071	0	0.110	0.369	0.630	0.917	1.208	1.404	1.808	
	验实	−0.130	−0.080	0	0.128	0.380	0.656	0.944	1.244	1.558	1.880	
Al_2O_3	计算	−0.067	−0.046	0	0.075	0.244	0.432	0.628	0.830	1.035	1.243	1.456
	验实	−0.066	0.038	0	0.075	0.225	0.388	0.565	0.754	0.952	1.158	1.370
TiO_2	计算	−0.085	−0.053	0	0.074	0.227	0.389	0.557	0.725	0.895		
	验实	−0.130	−0.070	0	0.083	0.251	0.435	0.623	0.819	1.020		
SiC	计算	−0.037	−0.025	0	0.038	0.125	0.222	0.322	0.424	0.528	0.633	0.741
	验实	−0.037	−0.025	0	0.041	0.126	0.219	0.321	0.431	0.546	0.668	0.795
金刚石	计算	−0.010	−0.008	0	0.018	0.075	0.149	0.233	0.323	0.415	0.511	
	验实	−0.012	−0.009	0	0.016	0.062	0.127	0.208	0.302	0.406	0.519	

校正后,Ruffa 的定域连续体模型能够准确估计很多绝缘体材料的热膨胀系数。但是,计算的过程不仅需要知道晶体的详细结构,而且需要知道材料的压缩系数和德拜温度等数据,从而极大地限制了这种方法的使用范围。为了进一步简化和提高方法的可使用性,Ruffa[40]在分析各个参量的性质和变化规律后,找到了各参量的估计方法,并利用它估算了一系列化合物的热膨胀系数(表 4.8)。从表 4.8

中的数据可以看出，估算参数的计算方法并没有损失计算结果准确性，而且实现了膨胀系数计算的简单化。

表 4.8　一系列化合物热膨胀系数的计算值和实验值(10^{-6}/K)

材料	温度/K	α_{cal}	α_{exp}
BeO	293	5.5	6.3
	1600	14.7	12.8
CaO	293	14.5	11.2
	1000	17.5	13.6
UP	293	8.3	7.8
	1000	9.3	9.6
UN	293	7.0	7.4
	1000	8.9	10.4
US	293	15.0	11.1
	1000	16.5	12.9
BN	293	2.4	1.8
	1000	6.7	5.9
BP	293	3.7	2.9
	1000	7.0	5.4
WC	293	2.9	3.7
	1000	4.9	5.1
TiN	293	5.6	6.3
	1000	8.1	10.0
$BaTi_4O_9$	293	6.9	7.4
	1000	9.3	10.0
$Ca_3Al_2O_6$	293	10.5	6.8
	1000	13.6	11.6
$CaAl_2O_4$	293	8.6	4.7
	1000	11.9	7.8
$MgAl_2O_4$	293	7.9	7.0
	1000	11.5	9.8
Mg_2SiO_4	293	7.4	9.0
	1000	10.8	12.8
$MgSiO_3$	293	6.1	8.6
	1000	9.5	13.9

续表

材料	温度/K	α_{cal}	α_{exp}
$BaTiO_3$	293	8.8	6.3
	1000	11.1	14.7
$SrTiO_3$	293	8.6	10.3
	1000	11.1	12.0
Al_2TiO_5	293	6.4	8.1
	1000	9.6	9.7
$NaClO_3$	293	52.1	43.0
	500	55.8	59.8
$NaBrO_3$	293	51.6	37.6
	500	55.1	45.9
$NaIO_4$	293	54.1	37
	450	57.2	52
$NaNO_3$	293	51.7	40
	450	54.8	67
$CaCO_3$	293	11.4	4.0
	700	12.8	8.6
$MnCO_3$	293	11.2	9.3
	500	12.1	10.9

从表 4.8 中的结果可以看到,绝大部分绝缘体材料的热膨胀系数的计算值都有很高的准确性,但是,个别材料,如 $CaCO_3$,热膨胀系数的计算值与实验值的差别仍然很大,误差达到 100%。Inaba[41,42]等改进了参数估算方法,进一步提高了计算的准确性。

2) Reeber 计算模型

Reeber 基于准简谐近似模型[43],推导出如下热膨胀系数的计算公式

$$\alpha = \sum_{i=1}^{n} X_i \bar{E}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) \tag{4.36}$$

$$\ln \frac{V}{V_0} = \left[\sum_{i=1}^{n} X_i \bar{P}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right] \tag{4.37}$$

其中

$$\bar{E}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) = \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta_i}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_i}{T}\right) - 1\right]^2}$$

$$\bar{P}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)=\frac{\theta_i}{\exp\left(\frac{\theta_i}{T}\right)-1}$$

式中，ν_i 和 θ_i 为振动支的爱因斯坦频率和温度；n 为振动支的数目；X_i 为拟合参数。Reeber 公式能够准确地反映碱金属卤化物晶体在中、低温区的热膨胀行为，并很好地预测第四主族元素半导体和金刚石的热膨胀系数[44,45]。但是，因为模型基于准简谐近似，所以当环境温度高于相变温度时，准简谐近似不能准确反映固体的行为，仍然有一定的局限性。热膨胀系数的计算还有一些方法，有兴趣的读者可查看有关文献[46～50]。

4.4.3　晶体膨胀系数计算的介电理论方法

1. A^NB^{8-N} 型晶体热膨胀系数的计算方法

第3章中我们介绍晶体化学键的介电理论方法，并导出计算晶体晶格能的公式。对于 A^NB^{8-N} 型晶体，晶格能的公式变为比较简单的形式。

离子性部分能量贡献 U_i 为

$$U(AB)_i=\frac{2540\,(Z_+)^2}{d}\left(1-\frac{0.4}{d}\right)f_i\quad(kJ/mol)\tag{4.38}$$

共价性部分能量贡献 U_c 为

$$U(AB)_c=2100\,\frac{Z_+^{1.64}}{d^{0.75}}f_c\quad(kJ/mol)\tag{4.39}$$

晶体的晶格能为两部分能量之和

$$U(AB)=U(AB)_i+U(AB)_c\quad(kJ/mol)\tag{4.40}$$

人们在研究 A^NB^{8-N} 型晶体的晶格能和热膨胀系数时发现晶体的热膨胀系数与晶格能有关，同时热膨胀系数依赖于晶体中阳离子的配位数、化合价和阳离子在周期表中所占据的元素周期。在分析各因素与热膨胀系数的关系后引入一个联系线性热膨胀系数和晶格能的中间参数 γ，它包含化合物的晶格能、阳离子的化合价和配位数以及阳离子所在元素周期等影响因素[51～53]，γ 的表达式为

$$\gamma=\frac{kZ_A N_{CA}}{U(AB)\Delta_A}\quad(10^{-6}/K)\tag{4.41}$$

式中，k 为玻尔兹曼常数；Z_A 和 N_{CA} 分别为阳离子的化合价和配位数；$U(AB)$ 为晶体的晶格能；Δ_A 为与阳离子对应元素所在元素周期有关的常数，具体取值列于表4.9。

表4.9　各周期内元素的 Δ_A 取值

周期	1	2	3	4	5	6
Δ_A	1	1	1.23	1.45	1.56	1.74

计算得到的各类 $A^{N}B^{8-N}$ 型晶体的晶格能、参数 γ 和实验测得的热膨胀系数分别列于表 4.10 和表 4.11。

表 4.10　$A^{Ⅰ}B^{Ⅶ}$ 型晶体的晶格能 U、参数 γ 和线性热膨胀系数的实验值 α_{exp}

晶体	U/(kJ/mol)	Z_A	N_{CA}	γ	$\alpha_{exp}/(10^{-6}/K)$	$\alpha_{cal}/(10^{-6}/K)$
LiF	1032	1	6	48.3	37	37.3
LiCl	870	1	6	57.3	44	44.8
LiBr	824	1	6	60.5	—	47.5
LiI	718	1	6	69.5	58	55.0
NaF	953	1	6	42.5	32	32.4
NaCl	805	1	6	50.4	40	39.0
NaBr	760	1	6	53.4	42	41.6
NaI	710	1	6	57.1	45	44.7
KF	840	1	6	40.9	30	31.1
KCl	725	1	6	47.4	37	36.5
KBr	685	1	6	50.2	39	38.9
KI	656	1	6	52.4	41	40.7
RbF	803	1	6	39.8	—	30.2
RbCl	690	1	6	46.3	36	35.6
RbBr	655	1	6	48.8	—	37.7
RbI	622	1	6	51.4	39	39.9
CsF	765	1	8	50.0	—	38.7
CsCl	650	1	8	58.8	—	46.1
CsBr	625	1	8	61.1	47	48.0
CsI	580	1	8	65.9	50	52.0

表 4.11　$A^{Ⅱ}B^{Ⅵ}$ 和 $A^{Ⅲ}B^{Ⅴ}$ 型晶体的晶格能 U、参数 γ 和线性热膨胀系数的实验值 α_{exp}

晶体	U/(kJ/mol)	Z_A	N_{CA}	γ	α_{exp}	α_{cal}
MgO	3883	2	6	20.9	13.5	14.3
MgS	3281	2	6	24.7	—	17.5
MgSe	3155	2	6	25.7	—	18.4
MgTe	3101	2	6	26.1	—	18.7
CaO	3510	2	6	19.6	13.7	13.2
CaS	3062	2	6	22.5	—	15.7
CaSe	2960	2	6	23.2	—	16.3

续表

晶体	U/(kJ/mol)	Z_A	N_{CA}	γ	α_{exp}	α_{cal}
CaTe	2789	2	6	24.7	—	17.5
SrO	3319	2	6	19.3	13.1	13.0
SrS	2922	2	6	21.9	—	15.2
SrSe	2833	2	6	22.6	—	15.8
SrTe	2681	2	6	23.8	—	16.8
BaO	3132	2	6	18.3	12.8	12.2
BaS	2780	2	6	20.6	—	14.1
BaSe	2702	2	6	21.2	—	14.6
BaTe	2570	2	6	22.3	—	15.5
ZnO	4041	2	4	11.3	—	6.3
ZnS	3544	2	4	12.9	6.7	7.6
ZnSe	3417	2	4	13.4	7.5	8.1
ZnTe	3225	2	4	14.2	8.2	8.7
MnO	3731	2	6	18.4	13	12.2
GaP	7134	3	4	9.6	—	4.9
GaAs	6916	3	4	9.9	5.7	5.1
GaSb	6446	3	4	10.7	6.9	5.8
InP	6852	3	4	9.3	4.5	4.6
InAs	6628	3	4	9.6	5.3	4.9
InSb	6238	3	4	10.2	4.9	5.4

由式(4.41)可以看出,参数 γ 实际上是正比于晶体中单位价电荷的一个化学键的晶格能的倒数,单位是 10^{-6}/K。当用 γ 与线性热膨胀系数的实验值作图时,可以发现二者线性相关(图 4.5),其相关系数为 0.996,其拟合的关系为

$$\alpha = -3.1685 + 0.8376\gamma \quad (10^{-6}/\mathrm{K}) \tag{4.42}$$

利用式(4.42)计算的线性热膨胀系数 α_{cal} 也列于表 4.10 和表 4.11 中,计算值和实验值符合得很好。

2. A_mB_n 型晶体热膨胀系数的计算方法

在 A_mB_n 型晶体中,阴、阳离子的化合价是不相等的,且 A 离子、B 离子的配位数也不一样。从化合物的电荷平衡可知,A 离子和 B 离子的化合价 Z_A 和 Z_B 之间存在如下关系

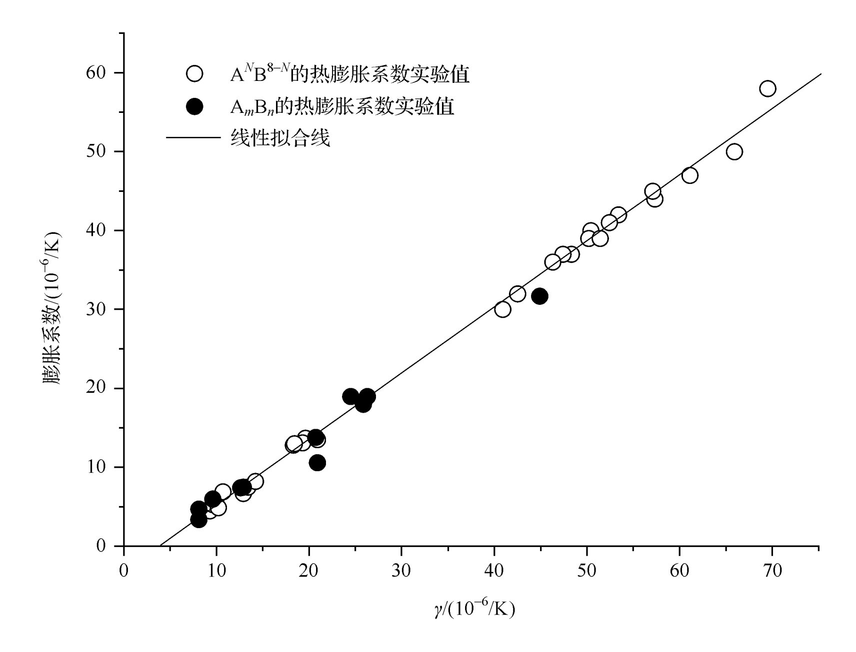


图 4.5　A^NB^{8-N}型晶体和 A_mB_n型晶体热膨胀系数的实验值与γ值的关系

$$Z_B = -\frac{mZ_A}{n} \tag{4.43}$$

晶格能的表达式为

$$U(A_mB_n)_i = \frac{1270(m+n)Z_AZ_B}{d}\left[1-\frac{0.4}{d}\right]f_i \quad (kJ/mol) \tag{4.44}$$

将式(4.43)代入式(4.44)，对比式(4.38)，得

$$U(A_mB_n)_i = \frac{2540(m+n)m(Z_A)^2}{2nd}\left[1-\frac{0.4}{d}\right]f_i = U(AB)_i'\beta_{mn} \quad (kJ/mol) \tag{4.45}$$

其中

$$\beta_{mn} = \frac{m(m+n)}{2n} \tag{4.46}$$

实际上，式(4.45)表示 A_mB_n型晶体和 A^NB^{8-N}型晶体晶格能之间的关系，$U(AB)_i'$表示与 A_mB_n型晶体相对应的 A^NB^{8-N}型晶体的晶格能。为了利用A^NB^{8-N}型晶体中热膨胀系数与参数γ的经验关系，在 A_mB_n型晶体中引入参数 γ_{mn}

$$\gamma_{mn} = \frac{kZ_AN_{CA}}{U(A_mB_n)\Delta_A}\beta_{mn} \quad (10^{-6}/K) \tag{4.47}$$

和

$$\alpha_{mn} = -3.1685 + 0.8376\gamma_{mn} \quad (10^{-6}/K) \tag{4.48}$$

一些 A_mB_n 型晶体的热膨胀系数的计算值与实验值列于表 4.12 中。从表 4.12中可发现实验值和计算值一致。将这些结果同样安放在图 4.5 中，结果表明 A^NB^{8-N} 型晶体和 A_mB_n 型晶体一样，参数 $\gamma(\gamma_{mn})$ 和热膨胀系数实验值的关系式是一致的。

表 4.12　A_mB_n 型晶体的晶格能 U、参数 γ 和线性热膨胀系数的实验值 α_{exp}

晶体	U/(kJ/mol)	Z_A	N_{CA}	γ_{mn}	α_{exp}	α_{cal}
CaF_2	2700	2	8	25.5	18.19	19
SrF_2	2573	2	8	24.8	17.60	18
BaF_2	2424	2	8	23.6	16.60	19
MgF_2	3132	2	6	19.4	13.08	10.8
LaF_3	5066	3	11	20.7	14.17	13.8
Y_2O_3	12684	3	6	12.6	7.39	7.4
Al_2O_3	15740	3	6	12.9	7.64	7.5
GeO_2	12748	4	6	8.1	3.62	4.7
SnO_2	11936	4	6	8.0	3.53	3.4

3. 复杂晶体热膨胀系数的计算方法

根据复杂晶体的化学键理论，复杂晶体的分子式可分解为各类键子式之和，即

$$A^1_{ai}A^2_{a2}\cdots A^i_{ai}B^1_{b1}B^2_{b2}\cdots B^j_{bj} = \sum_{i,j} A^i_{mi}B^j_{nj}$$

式中，每一类化学键的化学式都是 A_mB_n 型晶体；复杂晶体总的晶格能为其所分解的各键子式的晶格能的总和

$$U = \sum_{\mu} U^{\mu}_{b}$$

A_mB_n 型晶体的线性热膨胀系数的计算方法已在第 2 小节中得到，则复杂晶体的线性热膨胀系数可由下式计算

$$\alpha = \sum_{\mu} F^{\mu}_{mn}\alpha^{\mu}_{mn} \quad (10^{-6}/\mathrm{K}) \tag{4.49}$$

式中，F^{μ}_{mn} 为该类化学键键数目在晶体总的化学键键数目中所占的比例。表 4.13 中列出了几个有代表性的复杂晶体的线性热膨胀系数的计算结果，晶格能、相关化学键参数和晶体线性热膨胀系数的实验值，可以发现计算值与实验值符合得很好。

表 4.13　某些复杂结构晶体的晶格能，线性热膨胀系数的计算值 α_{cal} 和实验值 α_{exp}

晶体	键子式	U^{μ}/(kJ/mol)	Z^{μ}_A	N^{μ}_{CA}	γ^{μ}	α^{μ}	α_{cal}	α_{exp}
$MgAl_2O_4$	MgO	4059	2	4	13.3	7.97	7.65	7.0, 8.1
	Al_2O_3	15810	3	6	12.8	7.55		

续表

晶体	键子式	U^{μ}/(kJ/mol)	Z_A^{μ}	N_{CA}^{μ}	γ^{μ}	α^{μ}	α_{cal}	α_{exp}
$Y_3Al_5O_{12}$	Y_3O_6	18186	3	8	14.1	10.12	7.98	8.0，7.5
	$Al(1)_2O_3$	15594	3	6	13.0	7.72		
	$Al(2)_3O_3$	28499	3	4	8.5	3.95		
$YAlO_3$	$YO_{9/5}$	6068	3	9	18.4	12.24	10.43	6.5-10，8.2
	$AlO_{6/5}$	8502	3	6	13.1	7.72		
$YBa_2Cu_3O_7$	$Ba_{4/5}O(1)_{4/3}$	2049	2	10	29.8	21.79	14.60	14，12.9
	$Ba_{2/5}O(2)_{4/3}$	957	2	10	31.9	23.55		
	$Ba_{2/5}O(3)_{4/3}$	965	2	10	31.7	23.38		
	$Ba_{2/5}O(4)_{4/3}$	983	2	10	31.1	22.88		
	$Y_{1/2}O(2)_{2/3}$	3455	3	8	16.2	10.40		
	$Y_{1/2}O(3)_{2/3}$	3479	3	8	16.1	10.31		
	$Cu(1)_{1/2}O(4)_{1/3}$	3529	2.4	4	9.7	4.95		
	$Cu(1)_{1/2}O(1)_{1/3}$	3694	2.4	4	9.3	4.62		
	$Cu(2)_{2/5}O(1)_{1/3}$	2066	2.3	5	14.0	8.56		
	$Cu(2)_{4/5}O(2)_{2/3}$	4694	2.3	5	12.3	7.13		
	$Cu(2)_{4/5}O(3)_{2/3}$	4641	2.3	5	12.5	7.30		

参考文献

[1] Pavese A, Artioli G. Am. Mineral., 1995, 80: 457.
[2] Litaka T, Hirose K, Kawamura K, et al. Nature, 2004, 430: 442.
[3] Liu Z, Cheng X, Zhang F, et al. Chin. J. Chem. Phys., 2006, 19: 65.
[4] Chopelas A. Am. Mineral., 2000, 85: 270.
[5] 黄昆原著，韩汝琦改编. 固体物理学. 北京：高等教育出版社，1988.
[6] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, et al. Science, 1996, 277: 90.
[7] Korthuis V, Khosrovani N, Sleight A W. Chem. Mater., 1995, 7: 412.
[8] Attfield M P, Sleight A W. Chem. Mater., 1998, 10: 2013.
[9] Weller M T, Henry P F, Wilson C C. J. Phys. Chem. B., 2000, 104: 12224.
[10] Li J, Yokochi A, Amos T G, et al. Chem. Mater., 2002, 14: 2602.
[11] Xing X, Deng J, Chen J, et al. Rare Metals, 2003, 22: 1.
[12] Sleight A W. Inorg. Chem., 1998, 37: 2854.
[13] 谭强强，张中太，方克明. 功能材料，2003, 4: 353.
[14] 邱成军，王元化，王义杰. 材料物理性能. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2003.
[15] 奚同庚. 无机材料热物性学. 上海：上海科学技术出版社，1987.
[16] Megaw H D, Kristallogr Z. 1938, A100: 58.
[17] Megaw H D. Mat. Res. Bull., 1971, 6: 1007.

[18] Hazen R M, Prewitt C T. Am. Mineral.,1977, 62: 309.
[19] Shannon R D. Acta. Cryst., 1976, A 32: 751.
[20] Van Uitert L G, O'Bryan H M, Lines M. E, et al. Mat. Res. Bull., 1977, 12: 261.
[21] Van Uitert L G, O'Bryan H M, Guggenheim H J,et al. Mat. Res. Bull., 1977, 12: 307.
[22] Brown I D, Dabkowski A, McCleary A. Acta. Cryst. B., 1997, 53: 750.
[23] Brown I D. Acta. Cryst. B., 1992, 48: 553.
[24] Cameron M, Sueno S, Prewitt C T, et al. J. Am. Mineral., 1973, 58: 594.
[25] Brown I D, Altermatt D. Acta. Cryst. B., 1985, 41: 244.
[26] Khan A A. Acta. Cryst . A., 1974, 30: 105.
[27] Singh M, Wiedemeier H. J. Mater. Sci., 1997, 32: 5749.
[28] Patwe S J, Ambekar B R, Tyagi A K. J. Alloys. Compd., 2005, 389: 243.
[29] Henderson C M B, Taylor D. Miner. Mag., 1982, 45: 111.
[30] Patwe S J, Achary S N, Mathews M D, et al. J. Alloys. Compd., 2005, 390: 100.
[31] Kini N S, Umarji A M. Solid State Sciences., 2003, 5: 1451.
[32] Grover V, Tyaki A K. J. Alloys . Compd., 2005, 39.
[33] Rao A. J. Phys:Condens,Matter., 2004, 16:1439.
[34] 李锁在,廖立兵.高校地质学报, 2000, 6:333.
[35] 雄家炯. 材料设计. 天津:天津大学出版社, 2000.
[36] Born M, Huang K. Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford: Oxford University Press, 1954.
[37] Pick R, Cohen M H, Martin R M. Phys. Rev. B.,1970,1: 910.
[38] Raabe D. Computational Materials Science. 北京:化学工业出版社, 1998.
[39] Ruffa A R. J. Mater. Sci., 1980,15: 2258.
[40] Ruffa A R. J. Mater. Sci .,1980,15: 2268.
[41] Inaba H Jpn. J. Appl. Phys., 1996,35: 3522.
[42] Inaba H Jpn. J. Appl. Phys., 1996,35: 4730.
[43] Reeber R R. Phys. Status Solidi, 1975,A32: 321.
[44] Reeber R R,Wang K. Mater. Chem. Phys., 1996,46: 259.
[45] Reeber R. R,Wang K. J. Electro. Mater., 1996,25: 63.
[46] Kumar V, Sastry B S R. J. Phys. Chem. Solids, 2002,63: 107.
[47] Suzuki I, Okajima S, Seya K. J. Phys. Earth, 1979,27: 63.
[48] Kushwah S S, Shanker J. J. Phys. Chem. Solids., 1998,59: 197.
[49] Pandey R K. J. Phys. Chem. Solids., 1998,59: 989.
[50] Pal V, Singh M, Gupta B R K. J. Phys. Chem. Solids., 1999,60: 1895.
[51] Zhang S, Li H L, Zhou S H, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2006, 45:8801.
[52] 张思远. 复杂晶体化学键的介电理论及其应用.北京:科学出版社,2005.
[53] 李慧玲.无机晶体热膨胀行为的研究. 长春:中国科学院长春应用化学研究所博士学位论文,2007.

第 5 章　晶体的弹性模量

无机晶体由组成晶体的质点(离子、原子或分子)沿三维空间有序排列而成。无机晶体的宏观物理性质取决于晶体的宏观形态和微观结构,包括组成晶体的质点间的相对位置以及质点间的化学键性质(或相互作用)。从物理学的角度看,晶体是由原子核和电子构成的体系,体系通过结构的差别导致状态的不同,从而显示各种晶体的不同性质。通过求解描述体系状态的量子力学方程以及进行处理有关的统计理论,可以掌握体系可能存在的状态及其相互转换的规律,并对晶体的各种行为进行定量解释。从其他观点来看,晶体是由原子(离子)和它们之间相互作用形成的化学键组成的,化学键也可以看做晶体的基本组成单位。这样,我们可以通过研究化学键的性质及化学键和晶体性质的关系来认识晶体的各种行为,并根据晶体的微观组成和结构预测其宏观性质。

无机晶体的体积随着压力和温度的变化而变化的行为是常见的物理现象,表征晶体膨胀和压缩行为的热膨胀系数和体积弹性模量是晶体的两个基本物理参量,研究晶体的压缩特征和膨胀行为具有重要的理论意义和应用价值。在理论方面,通过研究晶体的压缩和膨胀行为可以帮助我们认识和理解晶体内部质点间的相互作用。在应用方面,无机晶体材料是材料家族中的基本成员,是各种复合材料、功能材料的重要组成部分,广泛应用于航空航天、核反应及废料处理、太阳能转化及利用、微电子等前沿领域。随着科学技术的进步,无机晶体材料展现出更为广阔的应用前景,同时,无机晶体材料的使用条件也变得更加严苛,材料的膨胀和压缩行为直接决定或影响材料的使用性能。因此,无机晶体材料在非常规条件下的性能研究日益显现出其重要性。本章将讨论晶体的体弹性性质,重点是体积弹性模量。

5.1　体积弹性模量的定义

任何固体(包括晶体和非晶)在受到压力作用时都会发生形变,随着所受压力的不同,形变可分为三个阶段,依次为弹性形变、范性形变和断裂。表征这三种形变的物理性质分别为弹性性质、范性性质和强度。

体积弹性模量是表征固体弹性形变的一个物理量。体积弹性模量简称为体弹模量或体模量,常用字母 B 或 K 表示,单位为压强单位 GPa,其定义式为

$$B = -V\frac{dp}{dV} = -\frac{dp}{dV/V} \tag{5.1}$$

式中，V 为体积；p 为压强。此式的物理意义是：若物体在压力 p_0 下体积为 V_0，当加在物体上的压力由 p_0 增加到(p_0+dp)时，体积由 V_0 减小到(V_0-dV)，则压力的变化值和体积的变化率之间的比值即定义为此物体的体积弹性模量。体模量是表征物体体积弹性的量度，它是反映物体体积反抗外压变化而产生形变的一个物理量。物体的体模量越大，物体所受的压力改变时，其形变越小。另一方面，体模量越大的物体，要使其发生形变，所需的压力值也越大。

从式(5.1)我们还可以看出，对于特定晶体，随初始压力 p_0 的不同，初始体积亦不同，进而得出变化的体模量值。因此，当我们描述体模量时，还需指出其压力值，材料学中最常用到的是零压时的体模量 B_0，所以，如果以后无特别说明，均指晶体在零压时的体模量。

体模量的倒数也是一个常用的物理量，称为压缩率，以希腊字母 κ 表示，其单位为 GPa^{-1}

$$\kappa = \frac{1}{B} \tag{5.2}$$

表征晶体弹性的物理量除了体模量，还有剪切模量 G、杨氏模量 E(或 Y)、泊松比 ν 以及弹性系数 C_{ij}($i,j=1、2、3、4、5、6$)等。其中剪切模量 G 表征材料在受到剪切应力时的应变行为，定义为剪应力与剪应变的比值；杨氏模量 E 表征材料在受到正应力时的应变行为，定义为正向应力和正应变的比值

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \tag{5.3}$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{5.4}$$

式中，τ 为剪应力；γ 为剪应变；σ 为正应力；ε 为正应变。当材料受到拉伸或压缩力作用时，材料会发生变形，将其横向变形量与纵向变形量的比值定义为泊松比，它可以通过剪切模量 G 和杨氏模量 E 表示为如下关系

$$\nu = \frac{E-2G}{2G} \tag{5.5}$$

当我们知道剪切模量、杨氏模量和泊松比中的两个量时，可根据式(5.5)得出第三个量。对于各向同性的材料，体模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比满足以下关系式

$$E = 3B(1-2\nu) \tag{5.6}$$

$$G = 3B\frac{1-2\nu}{2(1+\nu)} \tag{5.7}$$

这些物理量之间的关系还有很多，参看表 5.1 表示。

表 5.1　体模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比间的相互关系

	E,G	B,G	G,ν	E,ν	B,ν	B,E
$B=$	$\frac{EG}{3(3G-E)}$		$\frac{2G(1+\nu)}{3(1-2\nu)}$	$\frac{E}{3(1-2\nu)}$		
$E=$		$\frac{9BG}{3B+G}$	$2G(1+\nu)$		$3B(1-2\nu)$	
$G=$				$\frac{E}{2(1+\nu)}$	$\frac{3B(1-2\nu)}{2(1+\nu)}$	$\frac{3BE}{9B-E}$
$\nu=$	$\frac{E}{2G}-1$	$\frac{3B-2G}{2(3B+G)}$				$\frac{3B-E}{6B}$

5.2　体模量的实验测定方法

很早以前人类就开始对晶体的压缩行为进行实验研究。早期使用的测量体模量的方法主要是机械方法。随着实验技术的不断进步和理论研究的不断深入，早期实验方法的准确度和精确度得以不断提高。同时，随着研究工作的深入，很多新的测试手段也被应用于体模量的测定。目前，测量体模量的方法有很多，测量方法从测量晶体宏观尺寸到测量晶体微观参数，从静态方法到动态方法等，如活塞位移法、光学干涉法、X 射线衍射法、冲击波法和超声波法。本节简要介绍几种常见的测试方法及其原理。

5.2.1　活塞位移法

活塞位移法是一种宏观的静态测定方法，最早由 Bridgman[1~5] 引入，后来由 Vaidya 和 Kennedy[6,7] 不断改进和提高。这种方法是使用活塞将压力直接作用于被测样品上，或是将样品置于压力传导介质中，将压力作用于介质之上，测量样品体积随着压力的变化情况。样品的尺寸变化可由活塞的位移量给出，通过拟合 P-V 关系计算晶体的压缩率和体模量。活塞位移法是一种纯机械方法，由于装置本身机械部分在受压情况下会产生形变，外加压力在传导过程中会发生损耗，所以实验所测得的活塞位移量和压力值都需要校正。在 Bridgman 方法的测量实验中，校正量最高达到测量值的 75%。经过 Vaidya 和 Kennedy 等改进后的方法，虽然校正量减少了一半，但是仍然占据很大比重，这些因素对最终结果的准确性和精确度都会产生影响。

5.2.2　光学干涉法

光学干涉法也是一种宏观的静态测定方法，它与活塞位移法的不同之处在于样品的尺寸变化由相干光的光程差计算得出，再通过样品尺寸随压力的变化关系，

计算线压缩率以及体模量。用这种方法所测得的压缩率和体模量是等温条件下的数值。Montalvo 和 Langer[8]用这种方法测定了几种Ⅱ-Ⅳ族晶体的线压缩率,其精度达到 1%。但是其中有些结果与超声波法所测的结果相差很大。与活塞位移法相比,这种方法提高了测量精度,但也引入了一些新的影响因素,如光的折射率等。

5.2.3　X 射线衍射法

X 射线衍射法是将被测样品置于压力介质或者金刚石(或碳化钨)砧台上,在加压过程中,通过监测样品的 X 射线衍射、中子衍射或同步辐射衍射图样随压力的变化情况,计算晶胞参数和压力之间的函数关系,并由此来确定材料的体模量。因此,这里所说的“X 射线衍射法”只是一个笼统的称呼,泛指通过测定晶胞参数和压力之间的函数关系来确定体模量的方法。

X 射线衍射法的优点是所需的样品量很少,而且样品既可以是单晶样品也可以是多晶粉末样品。在测定体压缩率时,X 射线衍射法还可以测定晶体沿各晶轴方向的压缩率。这种方法的不足之处在于:①所施加的压力不能完全等同于样品上所受到的压力;②样品内部存在压力差,不能完全达到理想的“等静压”状态。

5.2.4　冲击波法

冲击波法的测量装置因引发冲击波方式的不同而有所差异,但其基本原理相同,即通过引发爆炸、电磁加速或辐射等方式,产生强烈的冲击波。所产生的冲击波直接或通过子弹作用于被测样品,样品中冲击波以高于声速的速度传播并引起压缩作用。在同一初始状态下,对样品进行不同强度的冲击压缩,记录样品随压力不同而产生的各种终态。冲击波实验中所得到的 P-V 曲线称为 Hugoniot 曲线。冲击波法是一种动力学方法,因为实验过程既不是等温过程也不是绝热过程(一方面,在实验中,样品会被加热,因此不是等温过程;另一方面,受到冲击后,样品的动能和势能同时增大,因此也不是绝热过程),所以得到 Hugoniot 方程后,还需要将它转化为绝热方程或等温方程进行计算。

5.2.5　超声波法

声波在不同晶体中或沿某一晶体的不同方向传播时,其传播的速度是不同的,声波的传播速度是晶体弹性系数的函数。例如,在立方晶系的晶体中,如果我们使声波沿[110]方向传播,则声波的速度和弹性系数有如下关系

$$v^2 = (C_{11} - C_{12})/2\rho \tag{5.8}$$

式中,v 为声波的波阵面沿[110]方向的传播速度;C_{11} 和 C_{12} 为立方晶体的两个弹性系数;ρ 为晶体的密度。超声波法通过测量声波在晶体中的传播速度来测定晶

体的弹性常数,然后根据特定晶系中弹性系数和体模量之间的关系确定晶体的体模量。对于其他对称性的晶体,声波速度和弹性系数间也有类似的关系。Cline 等[9,10]给出六方晶体中波速和弹性系数间的关系。Farley 等[11~13]给出四方晶体中波速和弹性系数间的关系等。

超声波法是目前唯一能给出单晶弹性系数的测量方法,也是测量体模量最精确的方法之一。值得注意的是,超声波法给出的是晶体在绝热条件下的弹性系数。根据测得的弹性系数计算出的是晶体在绝热条件下的体模量和剪切模量,然后将其换算为晶体在等温条件下的体模量值。此外,超声波法还可以用于多晶样品的测定,此时,需要对样品的密度进行校正。

除了以上介绍的方法,还有超声-光学法[14]、光学散射法[15]、X 射线漫射法[16,17]等,这里就不做具体介绍。总体而言,各种测试方法的测试条件不同,对被测样品的要求以及测量结果的精准度也不同。除超声波法外,所有方法均需要利用实验测得的 P-V 数据通过拟合物态方程得到晶体的体模量值。物态方程的不同选取也会对最终结果产生影响。

5.3 体模量的理论计算方法

晶体的任何宏观物理性质必然是晶体微观组成和结构的反映,而晶体是由有序排列的相互作用的质点(原子、离子或分子)组成的。因此,晶体的宏观物理性质必然取决于组成晶体的质点的性质以及它们之间的相互作用。理论上,如果我们知道组成晶体的质点间的相互作用势和质点间距离的关系,即势函数,就可以通过定义式(5.1)计算晶体的体模量。实际上,组成晶体的质点间的相互作用是非常复杂的,主要包括核与核、核与电子、电子与电子间的库仑作用,自旋平行电子之间的交换作用,自旋反平行电子之间的关联作用,原子或分子之间的范德华力以及其他的特殊相互作用等。而且,不同晶体中,组成质点对质点间相互作用的贡献是不一样的。因此,若要精确确定晶体的势函数,就必须求解晶体系统的薛定谔(Schrödinger)方程。而直到目前多体系统的 Schrödinger 方程的严格求解是不可能的,所以目前计算晶体体模量的方法多限于经验的或是半经验的方法。随着计算机技术的不断发展,计算水平的不断提高,理论模型的日益成熟,基于密度泛函理论的第一性原理计算也被广泛应用。下面我们介绍几种常用的理论计算方法。

5.3.1 弹性系数和模量

弹性系数 C_{ij} 是弹性张量的分量,分量的个数根据晶体所属晶系的对称性的不同而异。对称性高的晶体,独立分量的个数少,如立方晶系的晶体,独立的弹性系数只有三个。随着晶体对称性的降低,独立分量的个数逐渐增加。各晶系晶体的

独立弹性系数分别如下。

立方晶系：C_{11}、C_{12}和 C_{44}；

六方晶系：C_{11}、C_{33}、C_{44}、C_{12}和 C_{13}；

三方晶系：C_{11}、C_{33}、C_{44}、C_{12}和 C_{13}；

四方晶系：C_{11}、C_{33}、C_{44}、C_{66}、C_{12}和 C_{13}；

正交晶系：C_{11}、C_{22}、C_{33}、C_{44}、C_{55}、C_{66}、C_{12}、C_{13}和 C_{23}；

单斜晶系：C_{11}、C_{22}、C_{33}、C_{44}、C_{55}、C_{66}、C_{12}、C_{13}、C_{23}、C_{15}、C_{25}、C_{35}和 C_{46}；

三斜晶系：C_{11}、C_{22}、C_{33}、C_{44}、C_{55}、C_{66}、C_{12}、C_{13}、C_{14}、C_{15}、C_{16}、C_{23}、C_{24}、C_{25}、C_{26}、C_{34}、C_{35}、C_{36}、C_{45}、C_{46}和 C_{56}。

求解多晶材料的弹性模量时，Voigt[18]提出等应变假设，即多晶材料中各组分的应变是相等的，等于总的应变；Reuss[19]则提出等应力假设，即多晶材料中各组分所受到的应力是均匀的。根据 Voigt 和 Reuss 假设所计算出的模量 B_V 和 B_R 均为近似值。Hill[20]根据弹性极值原理证明 B_V 和 B_R 分别为材料体模量的上、下极限值。也观察到很多材料的体模量测量值介于 B_V 和 B_R 之间。于是，Hill[20]提出取 B_V 和 B_R 的算术平均值作为多晶材料的体模量，即 Voigt-Reuss-Hill 近似

$$B_H = (B_V + B_R)/2 \tag{5.9}$$

不同晶系的晶体材料，由于其对称性不同，弹性张量的独立分量个数不同，弹性模量和弹性系数间的关系也不相同。Hill[20]给出立方晶系晶体的弹性模量和弹性系数间的关系

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \tag{5.10}$$

Watt 和 Peselnick[21]给出六方晶系和四方晶系多晶材料体模量的计算公式。

六方晶系

$$B_V = [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}]/9 \tag{5.11}$$

$$B_R = [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]/(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}) \tag{5.12}$$

四方晶系

$$B_V = [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}]/9 \tag{5.13}$$

$$B_R = [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]/(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}) \tag{5.14}$$

Watt[22, 23]随后又分别给出正交晶系和单斜晶系多晶材料体模量的计算公式。

正交晶系

$$B_V = [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]/9 \tag{5.15}$$

$$\begin{aligned} B_R = {} & [C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} \\ & - C_{12}^2)]/[C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} \\ & + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})] \end{aligned} \tag{5.16}$$

单斜晶系

$$B_V = [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]/9 \tag{5.17}$$

$$
\begin{aligned}
B_R = \{ & 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} \\
& - C_{12}C_{13})] - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{12} - C_{12}^2) \\
& + (C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23})C_{55}]\}/[(C_{33}C_{55} \\
& - C_{35}^2)(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) + (C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35})(2C_{12} - 2C_{11} - C_{23}) + (C_{13}C_{35} \\
& - C_{15}C_{33})(C_{15} - 2C_{25}) + (C_{23}C_{55} - C_{15}C_{35})(2C_{12} + 2C_{23} - C_{13} - 2C_{22}) \\
& + 2(C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23})(C_{25} - C_{15}) + C_{11}(C_{22}C_{55} - C_{25}^2) - C_{12}(C_{12}C_{55} \\
& - C_{15}C_{25}) + C_{15}(C_{12}C_{25} - C_{15}C_{22}) + C_{25}(C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33})]
\end{aligned}
\tag{5.18}
$$

从式(5.10)～式(5.18)可知,如果知道晶体的弹性系数,则可计算体模量。但是,关于三斜晶系的多晶材料的有效体模量的计算公式在文献中尚未见报道。

5.3.2 物态方程计算方法

物态方程(equation of state,EOS)是描述材料的体积 V(或能量 U)随温度 T 及压力 P 变化关系的方程。活塞位移、光学干涉、X 射线衍射和冲击波等方法并不能直接测量晶体的体模量,所测得的数据是在一定条件下(活塞位移法、光学干涉法和 X 射线衍射法是等温条件)晶体体积随着温度、压力的变化曲线。要从这些曲线中确定体模量,我们首先需要写出它们的函数关系,即物态方程,然后利用物态方程,引入合理的参数。

如果在变化过程中体系的温度保持恒定,则描述该过程的物态方程称为等温物态方程。体模量的定义式(5.1)就是一个最简单的物态方程。在考察晶体态方程时,我们需要考虑两种物态方程,即①微元物态方程;②有限应变物态方程。

1. *微元物态方程*

在体模量的定义式中,如果晶体的体模量是常数,即 $dB/dP=0$,对式(5.1)进行积分得

$$\int_{V_0}^{V} d\ln V = -\int_0^P \frac{dP}{B_0} \tag{5.19}$$

可以得到

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = -\frac{P}{B_0} \quad 或 \quad V = V_0 \exp\left(-\frac{P}{B_0}\right) \tag{5.20}$$

式中,$B_0 = B(P=0, T)$ 是晶体在零压,温度为 T 时的体模量。在推导公式(5.20)时,我们假设 B 为常量,即 B 不随压力而变化。实际上,对于晶体材料,随着压力的增大,原子间的引力和斥力同时增大,斥力的增加速率比引力更快,如图 5.1 所示。所以在整体上看来,随着压力的增大,原子间的排斥作用增强,即 $dB/dP>0$。考虑最简单的情况,若 B 随 P 线性变化,则可将 B 表示为 $B = B_0 + B_0' P$,其中,B_0' 为 B_0 对压力的导数,重复积分过程可以得到

$$P=\left(\frac{B_0}{B_0'}\right)\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{B_0'}-1\right] \tag{5.21}$$

式(5.21)称为 Murnaghan[24, 25]积分线性物态方程。它可以描述较高压力下材料体积和压力间的关系。因为 B_0' 本身是压力的函数，所以式(5.21)仍然是一个近似方程。

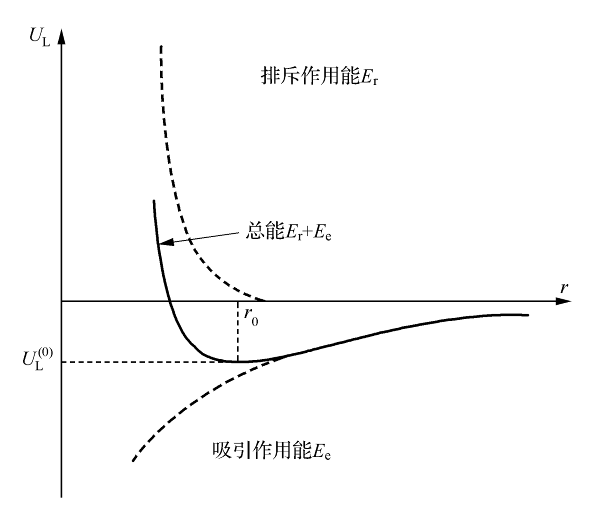


图 5.1　离子间势能曲线

2. 有限应变物态方程

基于弹性固体应力-应变公式，Knopoff 等[26]引入了量化体积压缩的应变公式

$$f=\frac{1}{n}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{n/3}-1\right] \tag{5.22}$$

式中，n 为参数；当 $n=2$ 时，式(5.22)为 Eulerian 型；当 $n=-2$ 时，式(5.22)为 Lagrangian 型。Birch[27,28]用 Eulerian 型应变公式，将自由能做泰勒(Taylor)指数级数展开，并保留到二阶项，得到以下公式

$$P=\frac{3}{2}B_0\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{7/3}-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{5/3}\right] \tag{5.23}$$

该公式称为二阶 Birch-Murnaghan[27～32]态方程，或二阶 BM 方程。将式(5.23)代入式(5.1)后得

$$B=\frac{1}{2}B_0\left[7\left(\frac{V}{V_0}\right)^{7/3}-5\left(\frac{V}{V_0}\right)^{5/3}\right] \tag{5.24}$$

和

$$B_0'=\frac{12+49f}{3+21f} \tag{5.25}$$

当 $f\to 0$,即当应变非常小时, $B_0' = 4$, 这个值与很多真实材料中所观察到的值比较接近。如果将 Taylor 级数保留到三阶项,则可以得到

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \tag{5.26}$$

该方程称为三阶 Birch-Murnaghan[27～32]方程,或三阶 BM 方程。当 $B_0' = 4$ 时,该方程还原为二阶 BM 方程,此时固体的压缩行为称为“正常行为”;当 $B_0' > 4$ 时,晶体的压缩率随着压强的增加以更快的速度下降。Murnaghan[24,25]使用 Lagrangian 型应变公式对自由能作 Taylor 指数级数展开,并保留到三阶项,得到 Lagrangian 型等温物态方程

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \left\{ 1 - \frac{3}{4} B_0' \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \tag{5.27}$$

BM 方程被广泛应用于高压材料科学及地球物理学中,由于它能够较好的再现固体在高压下的压缩行为,因此在文献中,BM 方程常作为标准物态方程使用。

对于 BM 方程,当 $B_0' \neq 0$, 且晶体的应变值很大时,Eulerian 型应变公式的指数级数展开式收敛很慢,BM 方程在高压下会失效。Poirier 和 Tarantola[33]使用 Hencky 型对数应变表达式,即

$$f = \int_{l_0}^{l} \mathrm{d}f = \int_{l_0}^{l} \frac{\mathrm{d}l}{l} = \ln \frac{l}{l_0} = \frac{1}{3} \ln \frac{V}{V_0} \tag{5.28}$$

然后将自由能作级数展开,则可以得到

$$P = \frac{1}{V_0} \left(\frac{V_0}{V} \right) \sum_{n=2}^{N} \frac{(-1)^n n a_n}{3^n} \left(\ln \frac{V_0}{V} \right)^{n-1} \tag{5.29}$$

当 $N=2$ 时,式(5.29)变为二阶对数物态方程

$$P = B_0 \frac{V_0}{V} \ln \frac{V_0}{V} \tag{5.30}$$

当 $N=3$ 时,式(5.30)变为三阶对数物态方程

$$P = B_0 \frac{V_0}{V} \left[\ln \frac{V_0}{V} + \frac{1}{2} (B_0' - 2) \left(\ln \frac{V_0}{V} \right)^2 \right] \tag{5.31}$$

以上介绍了几种比较常用的物态方程。在对压缩行为和晶格内部作用势的研究过程中,人们还提出了很多种不同形式的物态方程。为使大家较全面地了解,表 5.2 中列出了其他各种不同形式的物态方程。

表 5.2　几种其他形式的物态方程

方法名称	方程形式	参考文献
Mie-Gruneisen	$P = \frac{3B_0}{n-m} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-(3+n)/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-(3+m)/3} \right]$	[34]
Born-Mie	$P = \frac{3B_0}{3B_0' - 8} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{(4/3-B_0')} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-4/3} \right]$	[35,36]

续表

方法名称	方程形式	参考文献
Bardeen	$P=3B_0\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-3/5}-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-3/4}\right]\left\{1+\frac{3}{2}(B_0'-3)\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-1/3}-1\right]\right\}$	[37,38]
Slater	$P=x^{-2}\frac{3B_0}{B_0'-1}\{\exp[2(B_0'-1)(1-x)]-\exp[(B_0'-1)(1-x)]\}$	[39]
Rydberg	$P=3B_0(1-x)x^{-2}\exp\left[\frac{3}{2}(B_0'-1)(1-x)\right]$	[40]
Davydov	$P=\frac{3B_0}{f+2}[x^{-4}+fx^{-3}-(f+1)x^{-2}]\exp[f(1-x)]$	[41]
Pack 等	$P=\frac{B_0}{B_0'-1}\left\{\exp\left[3(B_0'-1)\left[1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}\right]\right]-1\right\}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3}$	[42]
Davis 和 Gordon	$P=B_0(x^{-3}-1)+\frac{1}{2}B_0(B_0'-1)(x^{-3}-1)^2$	[43]
Onat and Vaisnys	$P=-B_0\ln(x^3)+\frac{1}{2}B_0B_0'[\ln(x^3)]^2$	[43]
Grover 等	$P=\frac{B_0}{1+\alpha}\left\{\left(\frac{V_0}{V}\right)\exp\left[\alpha\left(1-\frac{V}{V_0}\right)\right]-1\right\}$	[44]
Brennan 和 Stacey	$P=\frac{3B_0}{3B_0'-5}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-4/3}\left\{\left[\exp\frac{3B_0'-5}{3}\left(1-\frac{V}{V_0}\right)\right]-1\right\}$	[45]
Dodson	$P=\frac{3B_0}{2(1-\beta)^2}\left(\frac{1}{x^2}-\frac{4\beta}{x}-2\beta^2\ln x+4\beta-1\right)$	[46]
Holzapfel	$P=3B_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-5/3}\left[1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}\right]\exp\left\{\frac{3(B_0'-3)}{2}\left[1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}\right]\right\}$	[47～49]
Parsafar 和 Mason	$P=\frac{B_0x^{-6}}{2}[(B_0'-7)-2(B_0'-6)x^{-3}+(B_0'-5)x^{-6}]$	[50]
Shanker 等	$P=\frac{B_0x^{-4}}{B_0'-\frac{8}{3}}\left[1-\frac{1}{B_0'-\frac{8}{3}}+\frac{2}{\left(B_0'-\frac{8}{3}\right)^2}\right]\left\{\exp\left[\left(B_0'-\frac{8}{3}\right)(1-x^3)\right]-1\right\}$ $+(1-x^3)\left[1+(1-x^3)-\frac{2}{B_0'-\frac{8}{3}}\right]\exp\left[\left(B_0'-\frac{8}{3}\right)(1-x^3)\right]$	[51]
Deng 和 Yan	$P=\frac{3B_0}{3B_0'-8}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-4/3}\left\{\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}\exp 3(B_0'-2)\left[1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}\right]-1\right\}$	[52]
Kunc 等	$P=3B_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-n/3}\left[1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-1/3}\right]\exp\left\{\eta\left[1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}\right]\right\}$	[53]

5.3.3 晶体化学计算方法

1. Knopoff 计算方法

Knopoff[26] 应用插值法从有限应变理论和 Thomas-Fermi 模型得出的物态方程出发，推导出用原子体积 V_a，原子数 Z，波尔半径 a_0 和电荷电量 e 表示的体模量的表达式

$$B_0 Z^{-10/3}(ZV_a)^{7/3} = 0.22\pi^{10/3} a_0^3 e^2 = 34.17\ \mathrm{Mbar\AA^7} \tag{5.32}$$

对于化合物，V_a 用平均原子体积代替；平均原子数定义为 $Z^{2/3} = \sum n_i Z_i^{5/3} / \sum n_i Z_i$，其中 n_i 是化学式中原子数为 Z_i 的原子的个数。

Knopoff 的方法很简单，而且不用考虑晶体的具体结构以及内部原子的成键情况，但有时其计算所得的体模量和实验值相差较大。Sirdeshmukh[54] 曾用 Knopoff 公式估算了一些元素的体模量，有些结果和实验值相比，偏差达到 30%～50%。

2. 力常数计算方法

晶体压缩时的行为取决于晶体中原子间相互作用的强弱，Waser 和 Pauling[55] 从这个角度出发给出原子间力常数和体模量之间的关系式

$$B_0 = (Nr^2/9V_c)k \tag{5.33}$$

式中，N 为化学键的数量；V_c 为单胞体积；r 为键长；k 为力常数。Yean 和 Riter[56] 也给出类似的关系式

$$B_0 = (2\rho N_A r^2/9A)k \tag{5.34}$$

式中，N_A 为阿伏伽德罗(Avogadro)常数；ρ 为密度；A 为平均原子质量。分子的伸缩力常数值可以通过红外及拉曼光谱测得。Yean 和 Riter[56] 用上述方程估算了第Ⅳ主族元素及 SiC 的体模量，所得的结果和实验测量值符合得很好。但是，此方程只适用于包含一种化学键的晶体。

3. Szigeti 计算方法

Szigeti[57] 根据离子晶体的介电极化率，推导出晶体的体模量和介电常数之间的关系式

$$B_0 = \frac{r^2 \mu\omega_t^2(\varepsilon_s + 2)}{3V_i(\varepsilon_\infty + 2)} \tag{5.35}$$

式中，r 为离子间距；μ 为折合质量；ω_t 为横波光学频率，可以从红外反射曲线中得出；ε_s 为静态介电常数；V_i 为每个离子对的体积；ε_∞ 为光学介电常数。Szigeti[57] 用式(5.35)计算了一些离子晶体的体模量。碱金属卤化物的计算结果和实验测量值

符合得很好,但是,碱土金属氧化物,如 CaO 和 SrO 等,计算结果和实验值相差较大,CaO 的计算值是实验值的 1.5 倍,SrO 的计算值是实验值的 0.7 倍。我们可以看出,随着晶体离子性的减小,计算结果明显偏离实验结果。

5.3.4 晶体结构和化学键参数的计算方法

1. Hazen 计算方法

Hazen 和 Prewitt[58]研究了 38 种氧化物和硅酸盐中阳离子配位多面体压缩性的变化规律,提出阳离子配位多面体的体模量与体积、化合价之间的关系式

$$\frac{B_0\langle d\rangle^3}{Z_c}=7.5\pm0.2\quad \text{Mbar}\text{Å}^3 \tag{5.36}$$

式中,B_0 为阳离子配位多面体的体模量;$\langle d\rangle$为配位多面体中阴、阳离子间的平均距离,即键长;Z_c 为阳离子的形式电荷数。

后来 Hazen 和 Finger[59]研究了 19 种结构类型的 100 种晶体,在式(5.36)的基础上引入新的参数 S^2,给出一个适用范围更广的计算阳离子配位多面体的体模量的公式

$$\frac{B_0\langle d\rangle^3}{S^2Z_cZ_a}=7.5\pm0.2\quad \text{Mbar}\text{Å}^3 \tag{5.37}$$

式中,Z_a 为阴离子的形式电荷数;S^2 为经验参数;对于不同的结构和不同的阴离子,S^2 的取值不同:对于所有氧化物和硅酸盐,$S^2=0.50$;对于碱金属卤化物,$S^2=0.75$;对于硫化物、硒化物和碲化物,$S^2=0.40$;对于磷化物、砷化物和锑化物,$S^2=0.25$;对于碳化物,$S^2=0.20$。Hazen 和 Finger 用参数 S^2 表示不同类型晶体中化学键离子性的差异。

随后 Hazen 和 Fringer[60,62]用式(5.37)计算了几种白钨矿型碱土金属钨酸盐和钼酸盐中阳离子配位多面体的体模量。结果表明晶体中 WO_4 四面体和 MoO_4 四面体的体模量非常高,约为 800GPa;相对而言,碱土金属离子和氧形成的八面体的体模量很低,如 CaO_8 八面体的体模量约为 80GPa,此值与 $CaWO_4$ 和 $CaMoO_4$ 的体模量很接近(约为 70GPa)。Hazen 和 Fringer[60,62]由此得出结论:在这些晶体中,阳离子四面体的体模量非常高,晶体在被压缩时,四面体近似表现为刚性,产生形变的主要是碱土金属阳离子八面体,因此,晶体总的体模量的大小取决于碱土金属阳离子八面体的压缩性。

Errandonea 等[64]根据 Hazen 等的思想,在式(5.37)的基础上,研究了 ABO_4 型的白钨矿及锆石型结构的 A、B 格位为不同化合价离子时晶体的压缩性,拟合了 25 个 ABO_4 型晶体的体模量、A 格位离子化合价以及 A—O 键长数据,给出针对 ABO_4 型化合物的体模量的经验公式

$$B_0 = 610(\pm 110)\frac{Z_A}{d_{A-O}^3}\text{GPa} \tag{5.38}$$

2. Cohen 计算方法

受金属晶体体模量和 Fermi 能级关系的启发，Cohen[65]基于 Phillips[66]的介电理论提出碳族元素晶体的体模量和同极化能隙 E_h 间的关系式

$$B_0 = 45.6 E_h d^{-1} \quad \text{GPa} \tag{5.39}$$

根据 Phillips 的理论[66]，同极化能隙 E_h 和 $d^{-2.5}$ 成正比，即 $E_h \propto d^{-2.5}$，将此关系式代入式(5.39)中，并根据金刚石的体模量和键长拟合出经验参数，进一步得到

$$B_0 = 1761 d^{-3.5} \quad \text{GPa} \tag{5.40}$$

该式对于碳族元素晶体和Ⅲ-Ⅴ族化合物，得到的计算结果和实验结果符合得较好，但是对于Ⅱ-Ⅵ族化合物，计算结果和实验值偏离较大，最大可达 17%。考虑到从碳族元素到Ⅲ-Ⅴ族化合物，再到Ⅱ-Ⅵ族化合物，化学键的离子性从零依次增大，而式(5.40)中并没有考虑化学键的离子性，于是，Cohen 又引入一个新的参数 λ，用它来反映化学键离子性的大小，对于碳族元素，$\lambda=0$，对于Ⅲ-Ⅴ族化合物，$\lambda=1$，对于Ⅱ-Ⅵ族化合物 $\lambda=2$，并将式(5.40)改写为

$$B_0 = (1761 - 220\lambda) d^{-3.5} \quad \text{GPa} \tag{5.41}$$

由于式(5.41)简单易用，且估算的结果和实验结果符合得较好，所以常被用来估算新型简单晶体的体模量。但是，此公式的局限性也很明显，它较适用于金刚石和闪锌矿型等简单晶体，同时，对晶体中的结构和化学键离子性等因素的考虑比较粗略。

3. Schlosser 计算方法

Schlosser[67]总结 NaCl 和 CsCl 结构的 $A^{+1}B^{-1}$ 型晶体的结构和体模量数据时发现，对于含特定阳离子 A(A=Li、Na、K、Rb、Cs、Tl、Ag)的晶体，其体模量 B_0 和晶胞参数 d 之间满足乘积 $B_0 d^{3.5}$ 为常数的关系。在此基础上，Bosi[68]考虑到阴、阳离子半径存在差异，引入参数 R

$$R = \frac{r^- - r^+}{r^- + r^+} \tag{5.42}$$

式中，r^- 和 r^+ 分别是阴、阳离子的半径。给出 NaCl 结构的碱金属卤化物 AB(A=Li、Na、K、Rb；B=F、Cl、Br、I)晶体的体模量和结构参数间的关系式

$$B_0 d^{3.5} R^{1/3.5} = 621.68 \tag{5.43}$$

4. Kumar 计算方法

Kumar 等[69~71]在研究了 $A^{Ⅱ}B^{Ⅳ}$ 型和 $A^{Ⅲ}B^{Ⅴ}$ 型的四面体配位的半导体之后，

给出体模量和等离子频率之间的经验关系

$$B_0 = a(\hbar\omega) - b \tag{5.44}$$

式中，ħ为 Plank 常量；ω为等离子共振频率；a 和 b 为经验常数，它们因为晶体所属体系的不同而不同。对于 $A^{Ⅱ}B^{Ⅵ}$ 型和 $A^{Ⅲ}B^{Ⅴ}$ 型晶体，a 和 b 分别为 14.47、124.33 和 13.54、130.33。随后 Kumar 等[72]又研究了三元四面体配位的黄铜矿型半导体，发现式(5.44)同样适用，并分别给出 $A^{Ⅰ}B^{Ⅲ}C_2^{Ⅵ}$ 型和 $A^{Ⅱ}B^{Ⅳ}C_2^{Ⅴ}$ 型晶体的 a 和 b 的经验值：对于 $A^{Ⅰ}B^{Ⅲ}C_2^{Ⅵ}$，a 为 11.886，b 为 122.003；对于 $A^{Ⅱ}B^{Ⅳ}C_2^{Ⅴ}$，a 为 9.439，b 为 70.331。

5. Narain 计算方法

Narain[73]建立了 $A^N B^{8-N}$ 晶体的体模量与离子平衡间距之间的简单关系

$$B_0 = Cr_0^{-n} \tag{5.45}$$

式中，r_0 为离子间平衡间距；C 和 n 为常数，依赖于晶体的类型。刘道坦[74]根据 Srivastava[75～77]提出的等离子体共振频率与离子间距的关系

$$r_0 = A(\hbar\omega)^{-2/3} \tag{5.46}$$

式中，A 对于同一系列晶体为常数，简单推导出不同结构类型(包括岩盐型，氯化铯型和闪锌矿型)的 $A^{Ⅰ}B^{Ⅶ}$ 型和 $A^{Ⅱ}B^{Ⅳ}$ 型晶体的体模量和等离子共振频率之间的关系

$$B_0 = \left(\frac{\hbar\omega}{D}\right)^{1/m} \tag{5.47}$$

式中，D 和 m 为常数，依赖于晶体的结构类型。

从以上结果可以看出，人们分别从不同的角度，对决定晶体体模量的各个因素进行了广泛的研究，所研究的对象涉及不同类型的晶体，并且得出一些有效的经验方程。计算方法简洁直观易用，不需要输入太多的参数。然而，不同公式只适用于有限几种或几类晶体，适用范围较窄，移植性较差。

5.3.5　密度泛函理论计算方法

随着量子力学理论的发展和计算机技术的进步，很多基于量子力学的计算方法被广泛应用于材料研究领域。其中第一性原理(first principle)的计算方法基于 Hohenberg、Kohn 和 Sham(沈吕九)提出的密度泛函理论(density functional theory，DFT)。量子力学计算方法是将晶体作为电子和原子的多粒子系统进行研究，而密度泛函理论是将多电子问题转化为单电子薛定谔方程的理论基础，同时给出单电子有效势如何计算的理论依据。

密度泛函理论认为体系基态的能量仅是电子密度的泛函，体系基态下的任何可测量的期望值仅仅是基态电子密度的泛函。体系的总能量泛函可以写为

$$E[\rho'(r)]=\int V(r)\rho'(r)\mathrm{d}r+T[\rho'(r)]+\frac{e^2}{2}\int\frac{\rho'(r)\rho'(r')}{|r-r'|}\mathrm{d}r\mathrm{d}r'+E_{XC}[\rho'(r)] \tag{5.48}$$

式中,右边第一项为电子在外势场中的势能;第二项为动能;第三项为电子间的库仑作用;第四项为交换-关联能(exchange-correlation energy)。根据密度泛函理论,当 $\rho'(r)$ 等于基态的电子密度分布 $\rho(r)$ 时,体系能量泛函 $E[\rho'(r)]$ 达到极小值,而且等于基态能量。在外势场 $V(r)$ 中运动的电子,相互作用电子体系的方程可以看作是在有效势场为 V_{KS} 中运动的无相互作用电子体系的方程。或者说,任何一个相互作用的电子体系中都存在一个电子态密度与之相同的无相互作用粒子组成的等效体系。因此,可以通过求解如下的单电子薛定谔方程求解体系的基态密度函数。其中电子密度 $\rho(r)$ 由方程解出的能量最低的 N 个 $\psi_i(r)$ 函数计算得出,其方程为

$$\left\{-\frac{\nabla^2}{2}+V_{KS}[\rho(r)]\right\}\psi_i(r)=E_i\psi_i(r) \tag{5.49}$$

$$V_{KS}=V(r)+\int\frac{\rho'(r)}{|r-r'|}\mathrm{d}r'+\frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \tag{5.50}$$

$$\rho(r)=\sum_{i=1}^{N}|\psi_i(r)|^2 \tag{5.51}$$

这样,问题最终归结为交换-关联能 $E_{XC}[\rho(r)]$ 取什么样的形式。根据密度泛函理论,交换-关联能是电子密度的泛函,交换-关联势是交换-关联能对局域电子密度的导数。对于均匀电子气,交换-关联势是电子密度的函数;对于非均匀的电子气,交换-关联势还取决于该点附近电荷密度的导数。通常,交换-关联势可以写成交换-关联能对电子密度的 N 阶导数的泛函,但是此泛函的精确形式通常是未知的。

在具体的计算过程中,相关能的最简单处理方法是 Kohn-Sham 提出的局域密度近似(local density approximation,LDA)。LDA 认为,一个电子处于 $\vec{r}$ 时的交换-关联能 ε_{XC} 和密度处在 $\vec{r}$ 时的相应的均匀电子气的交换-关联能相同。广域梯度近似(generalised gradient approximation,GGA)泛指增加与电荷密度梯度有关的量对 LDA 的缺点加以改进的方法。也就是说,GGA 的交换-关联能不再只是空间中局部位置点上电子密度 $\rho(r)$ 的泛函,还要与该位置上的密度梯度 $\nabla\rho(r)$ 有关。值得注意的是,LDA 的交换关联泛函不包括实验的经验参数,而 GGA 可以以不同的形式或方法将密度梯度引入交换关联泛函中,因此,GGA 存在一些不同的版本。GGA 中的一些可调参数是对大量原子、分子实验数据进行拟合后,保留下来的较好的参数。GGA 存在多种具体的形式,其中用的比较多的是 Perdew 等[78~80]提出的两个形式:GGA-PW91 和 GGA-PBE。虽然 GGA 引入了密度梯度,但其处理结果并不一定比 LDA 的好。实际计算结果表明,即使对于电荷密度

变化比较快的体系,LDA 在通常情况下也能给出比较令人满意的结果。因为 LDA 基于均匀电子气模型,其交换势满足求和归一条件。除了上面所提到的 LDA 和 GGA,还有其他一些形式的交换-关联势,这里不再详述。

根据对势函数及内层电子处理方法的不同,第一性原理计算,主要分为两大类:一种是波函数中包含高能态和内层电子,势函数只来自原子核的贡献,这种处理方法称为全电子(all electron calculation)法;另一种是势函数为原子核和内层电子联合产生的势,称为离子赝势,波函数只是处于高能态电子的函数,这种处理方法称为赝势(pseudo-potential)法。图 5.2 显示两种方法的波函数和势函数的区别。引入赝势的优点是便于计算离子所受的作用力,并能够在很大程度上节省计算时间。但是,由于赝势消去了内层电子态,所以它是相对于全电子法的近似值。

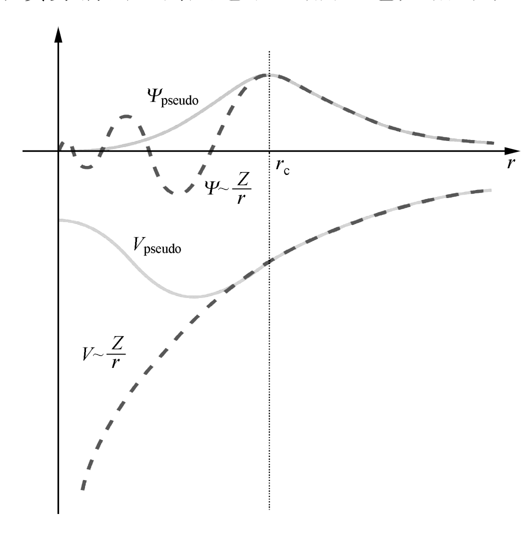


图 5.2　电子全波函数、全势(虚线)和赝波函数、赝势(实线)图

利用量子力学计算软件程序进行晶体体模量的计算,包括两种方法:①计算晶格在不同压力下的晶胞参数(或能量),利用物态方程对所得的计算结果进行拟合,求出晶体的体模量;②计算晶格的弹性系数 C_{ij},利用弹性系数和体模量之间的关系计算晶体的体模量。实际上,这两种计算方法是与两种实验测定方法相对应的。因此,体模量的第一性原理计算方法应该是一种模拟实验方法,不同之处仅在于获得原始数据的方法的差异。

由于在具体的第一性原理计算中,处理交换-关联势的方法存在不同,处理离子和电子之间相互作用的方法各异,因此,对于同一体系,不同方法计算所得的结果会有较大的差别。表 5.3 给出不同文献中报道的几个过渡金属氮化物的体模量的计算结果。对比采用不同势函数所得的计算结果,我们可以发现,当其他条件相同时,LDA 给出的结果比 GGA 给出的结果大(10%～20%)。另外,同样是 GGA,

当具体的函数形式不同时,所得的结果也会有差别。随着计算能力的逐步提高以及理论模型的不断改进,基于密度泛函理论的计算结果的精确度和准确度将会进一步提高。

表 5.3　几个过渡金属氮化物的体模量 B_0 的实验值以及根据密度泛函理论计算的量论值

(体模量的单位为 GPa)

势函数	TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN	参考文献
LDA		283	306		354	372	[81]
AEPP	310	251		338	321		[82]
AEPP	331	290		383	361		[82]
FLAPW-GGA	286	264	278	333	317	338	[83]
FLAPW-LDA	322	292	320	376	354	378	[83]
FLAPW	326			370			[84]
PPWA-LAD	304			338			[85]
LDA-US	319						[86]
GGA-PW91	282						[86]
GGA-PBE	282						[86]
GGA-RPBE	266						[86]
LAPW	305			414			[87]
EXP.	288			233			[88]
EXP.		216	306		292		[89]

5.4　晶体体模量计算的介电方法

第 3 章我们介绍了晶体晶格能计算的介电理论方法和晶格能的物理意义,它的大小实际上反映了晶体内离子间相互作用能的强弱。在外界压力下晶体的形变行为必然和晶体内离子间的相互作用能有关。晶体的晶格能密度是晶体抗形变能力的一个量标,它被定义如下

$$u(\mathrm{AB}) = \frac{U(\mathrm{AB})}{N_{\mathrm{AV}} V_{\mathrm{m}}} \tag{5.52}$$

式中,$U(\mathrm{AB})$ 为 $\mathrm{A}^N\mathrm{B}^{8-N}$型的晶格能;$N_{\mathrm{AV}}$ 为阿伏伽德罗常量;V_{m} 为一个分子的体积。我们研究了一系列 $\mathrm{A}^N\mathrm{B}^{8-N}$ 型晶体的晶格能密度和晶体体模量之间的关系,得到如下结果。

5.4.1　简单晶体体模量的计算公式

我们根据简单晶体的结构参数,利用介电化学键理论,计算了岩盐结构、闪锌

矿结构、金刚石结构和 CsCl 结构等简单晶体的化学键参数和晶格能密度,结果分别列于表 5.4～表 5.9。研究 $A^N B^{8-N}$ 型二元简单晶体的计算结果,可以发现不同结构类型的简单晶体中晶格能密度和体模量之间存在线性关系(图 5.3),晶体的体模量 B_m 与晶格能密度 u 之间可以写成如下关系[90]

$$u = \alpha + \beta B_m \tag{5.53}$$

式中,α 和 β 为经验参数;β 代表直线的斜率;不同晶体类型的 α 和 β 值是不一样的,它们的拟合结果列于表 5.10。

表 5.4　岩盐型结构碱卤化合物(晶格能 U,分子体积 V_m,晶格能密度 u,体模量的实验值 B_{mexp} 和计算值 B_{mcal})

晶体	U/(kJ/mol)	V_m/Å^3	u/GPa	B_{mexp}/GPa	B_{mcal}/GPa
LiF	1032	16.2	105.5	76.4	78.1
LiCl	854	34.0	41.7	32.9	32.3
LiBr	809	41.6	33.1	26.0	26.6
LiI	750	55.1	22.6	19.3	18.8
NaF	921	24.7	62.0	47.1	47.1
NaCl	788	44.4	29.5	23.9	24.0
NaBr	751	52.9	23.6	19.6	19.8
NaI	702	67.4	17.3	14.9	15.3
KF	818	38.1	35.7	28.7	28.4
KCl	715	61.9	19.2	16.5	16.7
KBr	687	71.2	16.0	13.9	14.4
KI	647	88.0	12.2	11.1	11.7
RbF	782	44.9	28.9	24.1	23.6
RbCl	686	71.2	16.0	14.0	14.4
RbBr	662	80.7	13.6	12.0	12.7
RbI	626	98.1	10.6	9.6	10.5

表 5.5　岩盐型结构碱土氧族化合物(晶格能 U,分子体积 V_m,晶格能密度 u,体模量的实验值 B_{mexp} 和计算值 B_{mcal})

晶体	U/(kJ/mol)	V_m/Å^3	u/GPa	B_{mexp}/GPa	B_{mcal}/GPa
MgO	3883	18.7	345.2	193.6	193.7
MgS	3281	35.2	154.6	85.9	87.6
MgSe	3155	40.5	129.3	71.4	73.5
CaO	3510	27.8	209.4	116.6	118.1

续表

晶体	U/(kJ/mol)	V_m/Å^3	u/GPa	B_{mexp}/GPa	B_{mcal}/GPa
CaS	3062	46.1	110.3	61.5	62.9
CaSe	2960	51.6	95.2	52.5	54.5
CaTe	2789	63.9	72.5	40.5	41.9
SrO	3319	34.4	160.4	89.7	90.8
SrS	2922	54.5	89.0	53.9	51.1
SrSe	2833	60.5	77.8	43.0	44.8
SrTe	2681	67.7	65.7	37.2	38.1
BaO	3132	42.1	123.4	68.5	70.2
BaS	2780	65.2	70.8	40.0	40.9
BaSe	2702	71.9	62.4	34.4	36.2
BaTe	2570	85.2	50.0	27.8	29.3

表 5.6　CsCl 型晶体(晶格能 U,分子体积 V_m,晶格能密度 u,体模量的实验值 B_{mexp}和计算值 B_{mcal})

晶体	U/(kJ/mol)	V_m/Å^3	u/GPa	B_{mexp}/GPa	B_{mcal}/GPa
CsCl	659	70.1	15.6	17.6	16.4
CsBr	631	78.7	13.3	15.4	14.3
CsI	604	95.2	10.5	12.5	11.8
TlCl	751	56.4	22.1	23.1	22.3
TlBr	735	62.6	19.5	20.7	19.9
TlI	709	74.0	15.9	17.1	16.7

表 5.7　闪锌矿结构Ⅱ-Ⅵ型晶体(晶格能 U,分子体积 V_m,晶格能密度 u,体模量的实验值 B_{mexp}和计算值 B_{mcal})

晶体	U/(kJ/mol)	V_m/Å^3	u/GPa	B_{mexp}/GPa	B_{mcal}/GPa
BeS	3846	28.5	223.8	93.2	94.2
BeSe	3686	32.6	187.8	81.7	81.7
BeTe	3433	42.5	134.1	63.1	63.1
ZnS	3544	39.6	148.7	67.0	68.1
ZnSe	3417	45.5	124.6	60.3	59.8
ZnTe	3225	56.4	94.9	49.3	49.4
CdS	3341	49.2	112.6	55.6	55.6
CdSe	3240	56.2	95.7	49.8	49.7
CdTe	3077	68.0	75.1	42.1	42.6

表 5.8　闪锌矿结构Ⅲ-Ⅴ型晶体（晶格能 U，分子体积 V_m，晶格能密度 u，体模量的实验值 B_{mexp} 和计算值 B_{mcal}）

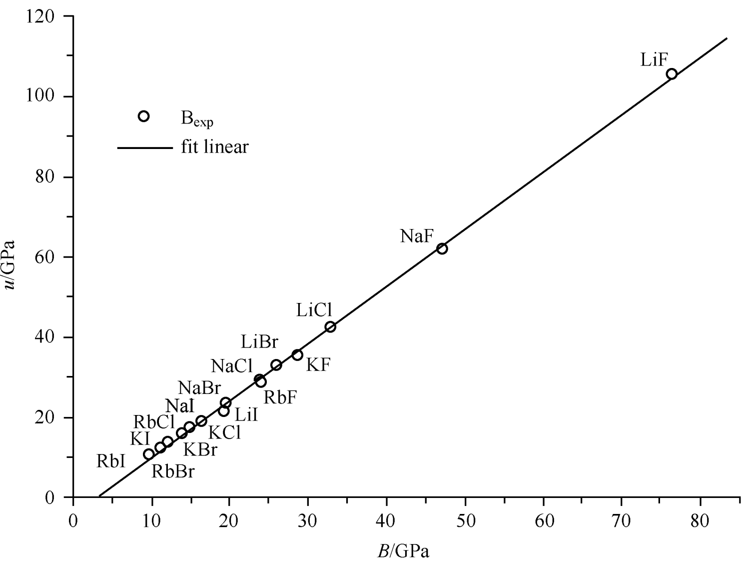
晶体	U/(kJ/mol)	V_m/Å^3	u/GPa	B_{mexp}/GPa	B_{mcal}/GPa
BN	9560	11.8	1345	367.0	365.1
BP	7758	21.0	613.3	165.0	172.4
AlP	7212	40.5	295.6	86.0	88.8
AlAs	7082	44.4	270.0	77.0	82.1
AlSb	6634	57.7	190.8	58.2	61.2
GaP	7132	40.5	292.5	88.7	88.0
GaAs	6915	45.2	254.1	74.8	77.9
GaSb	6444	57.3	187.0	57.0	60.2
InP	6850	51.3	221.9	71.0	69.4
InAs	6627	55.0	200.1	60.0	63.7
InSb	6237	68.0	152.4	47.4	51.1

表 5.9　Ⅳ-Ⅳ金刚石型晶体（晶格能 U，分子体积 V_m，晶格能密度 u，体模量的实验值 B_{mexp} 和计算值 B_{mcal}）

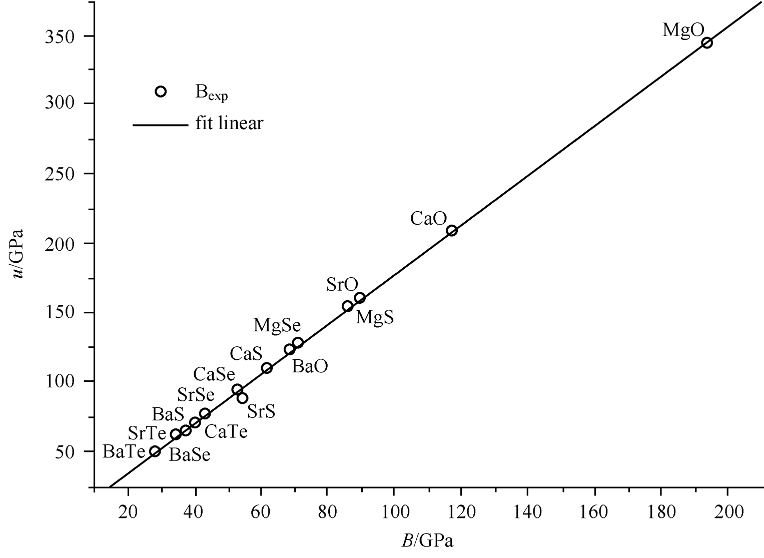
晶体	U/(kJ/mol)	V_m/Å^3	u/GPa	α/(10^{-6}/K)	B_{mcal}/GPa	B_{mexp}/GPa
Diamond	14720	11.35	2154.1	1.9	447.0	442,443
β-SiC	12670	20.70	1016	2.8	215.3	220,211
Si	10744	40.04	446	3.9	99.0	100,98
Ge	10468	44.40	392	4.2	88.0	77.2,76

表 5.10　不同结构类型晶体的拟合参数 α、β 值以及各类晶体的 Z_A、N_{CA} 和 γ 值

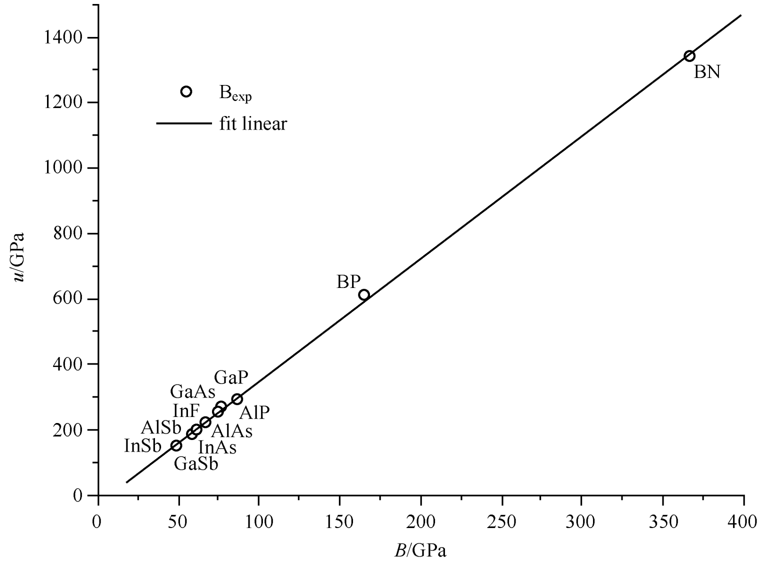
结构类型	α	β	Z_A	N_{CA}	γ
岩盐结构Ⅰ-Ⅶ	−4.190	1.422	1	6	0.2917
岩盐结构Ⅱ-Ⅵ	−0.175	1.789	2	6	0.3750
岩盐结构Ⅲ-Ⅴ	−2.255	2.237	3	6	0.4583
岩盐结构Ⅳ-Ⅳ	−2.095	2.743	4	6	0.5417
闪锌矿结构Ⅱ-Ⅵ	−49.08	2.916	2	4	0.5625
闪锌矿结构Ⅲ-Ⅴ	−26.25	3.750	3	4	0.6875
金刚石结构Ⅳ-Ⅳ	−18.77	4.928	4	4	0.8125
CsCl 结构Ⅰ-Ⅶ	−3.162	1.087	1	8	0.2187



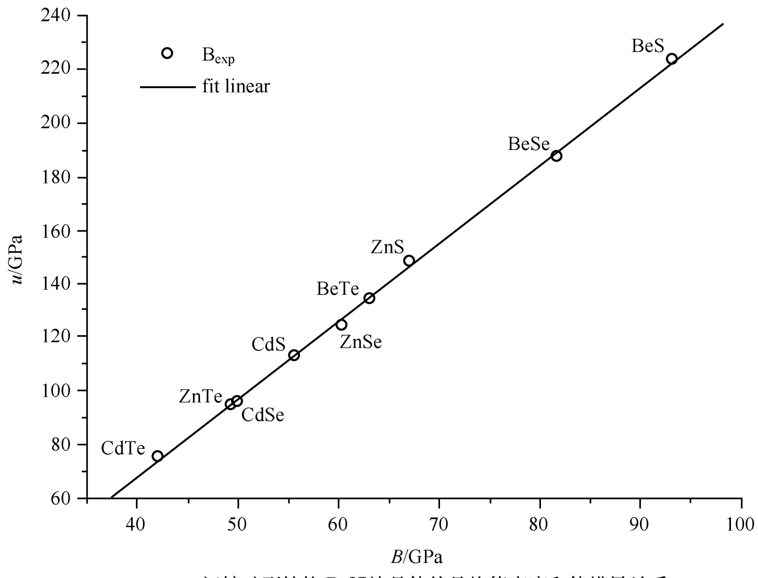
(a) 岩盐型结构Ⅰ-Ⅶ族晶体的晶格能密度和体模量关系



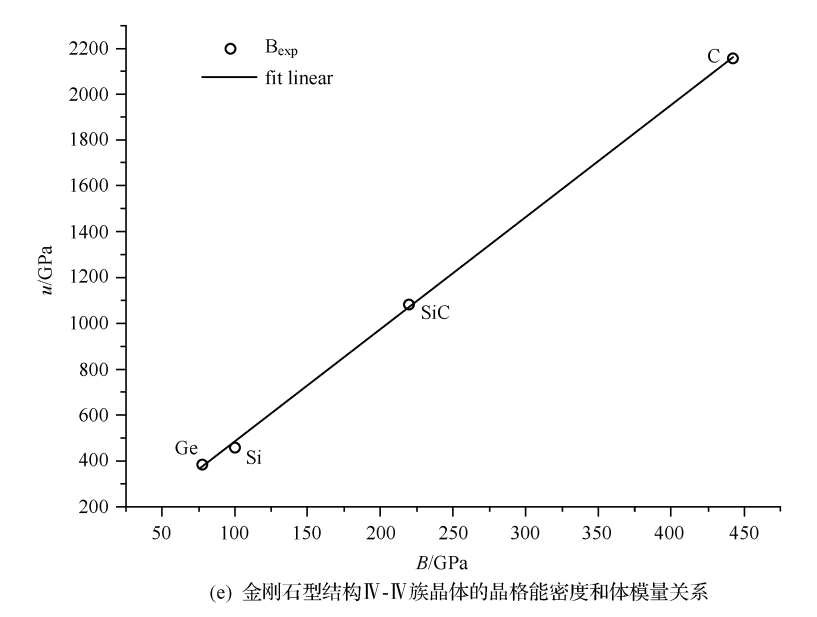
(b) 岩盐型结构Ⅱ-Ⅵ族晶体的晶格能密度和体模量关系



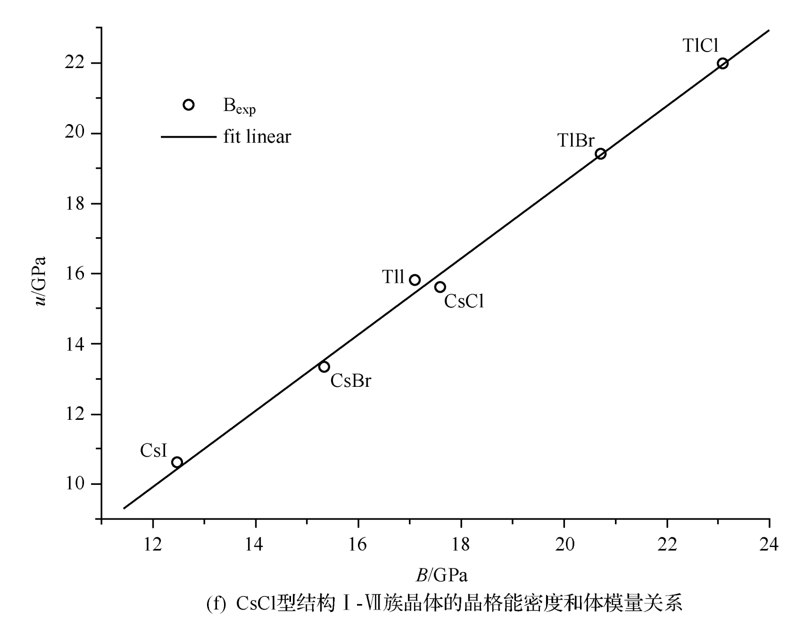
(c) 闪锌矿型结构Ⅲ-Ⅴ族晶体的晶格能密度和体模量关系



(d) 闪锌矿型结构Ⅱ-Ⅵ族晶体的晶格能密度和体模量关系



(e) 金刚石型结构Ⅳ-Ⅳ族晶体的晶格能密度和体模量关系



(f) CsCl型结构Ⅰ-Ⅶ族晶体的晶格能密度和体模量关系

图 5.3　不同结构类型晶体的晶格能密度和体模量之间的关系

对于不同类型的晶体,进一步研究发现,β值与晶体中阳离子的化合价 Z_A 和配位数 N_{CA} 有关,若我们引入一个新的参数 γ表示与化合价 Z_A 和配位数 N_{CA} 的关系

$$\gamma = (2Z_A + \kappa_m)/4N_{CA} \tag{5.54}$$

式中,κ_m 为结构校正因子;对于简单晶体,$\kappa_m = 5$。拟合不同结构类型晶体的β和γ值,得到很好的指数关系,如图 5.4 所示

$$\beta = -A + B\exp[C\gamma] \tag{5.55}$$

式中,A,B 和 C 分别为常数,其值分别为 1.445、1.8185 和 1.54。

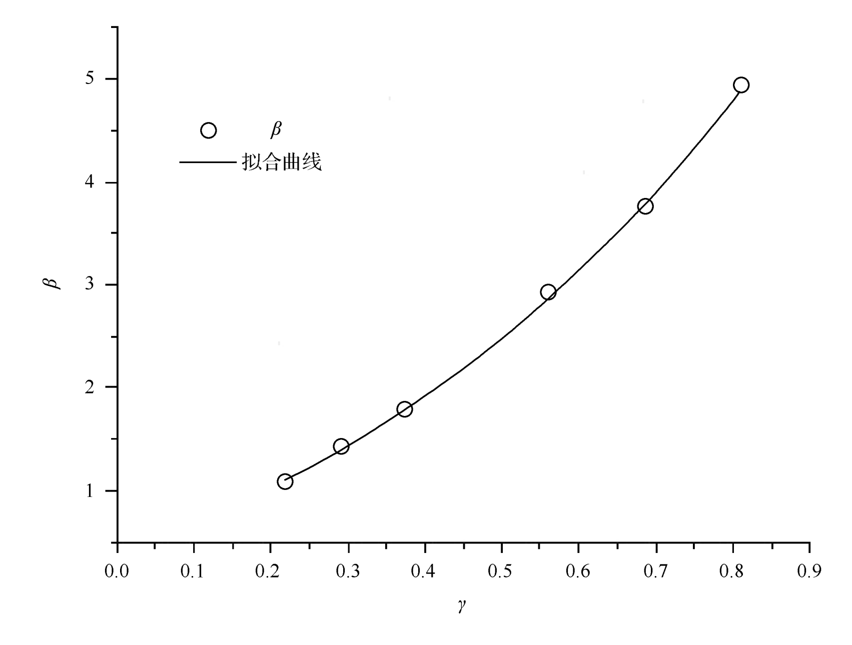


图 5.4　不同结构类型晶体的 β值和 γ值之间的关系

我们将式(5.53)改写成如下形式

$$B_m = \delta + \frac{u}{\beta} \tag{5.56}$$

式中,δ也是与化合物中阳离子的化合价 Z_A 和配位数 N_{CA} 有关的参数。对不同结构类型的化合物,我们得出 δ和 Z_A、N_{CA} 间的近似关系

$$\delta = 18/(Z_A N_{CA}), \quad N_{CA} > 4 \tag{5.57}$$

$$\delta = 132/(Z_A N_{CA}), \quad N_{CA} \leqslant 4 \tag{5.58}$$

这样,我们就能够从晶体结构,化学键参数和晶格能的计算结果出发,计算简单晶体的体模量。

5.4.2　LnX(Ln＝镧系元素；X＝N，P，As，Sb，Bi)型晶体的体模量

利用上述方法,我们同样可以计算岩盐型结构 LnX(Ln＝ 镧系元素；X＝N，P，As，Sb，Bi)晶体的体模量。这些晶体的介电常数 ε_∞ 能够知道,化学键参数,热膨胀系数和体模量的计算结果列于表 5.11～表 5.15。晶格能密度和体模量的关系如图 5.5 所示，α值和β值的拟合结果也列于表 5.10。

表 5.11　岩盐型结构 LnN 晶体的化学键参数,热膨胀系数和体模量

晶体	d/Å	ε_∞	E_g/eV	f_c	U/(kJ/mol)	u/GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m/GPa
LaN	2.652	7.23	7.26	0.2370	7034	312.9	7.1	140.8 119.7*
CeN	2.625	7.14	7.42	0.2374	7094	325.6	7.0	146.4
PrN	2.568	6.94	7.80	0.2381	7220	354.0	6.8	159.1
NdN	2.566	6.94	7.81	0.2381	7224	355.0	6.8	159.6
SmN	2.520	6.78	8.13	0.2389	7328	380.2	6.7	170.9
EuN	2.509	6.75	8.21	0.2390	7354	386.6	6.6	173.5
GdN	2.500	6.72	8.27	0.2392	7375	391.9	6.6	176.1 188.5*
TbN	2.467	6.61	8.52	0.2398	7452	412.1	6.5	185.1
DyN	2.452	6.56	8.63	0.2401	7488	421.7	6.5	189.4
HoN	2.438	6.51	8.74	0.2404	7522	431.0	6.4	193.5
ErN	2.424	6.47	8.86	0.2407	7556	440.5	6.4	197.8 220.3*
TmN	2.401	6.39	9.04	0.2412	7612	456.6	6.3	205.0
YbN	2.388	6.35	9.15	0.2415	7645	466.1	6.3	209.2
LuN	2.383	6.33	9.20	0.2416	7657	469.8	6.2	210.9

注：表中带角标 * 的值代表文献中报道的计算值。

表 5.12　岩盐型结构 LnP 晶体的化学键参数,热膨胀系数和体模量

晶体	d/Å	ε_∞	E_g/eV	f_c	U/(kJ/mol)	u/GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m/GPa
LaP	3.017	11.95	4.58	0.3148	6253	189.1	8.4	85.5 80.8*
CeP	2.954	11.62	4.80	0.3148	6363	204.9	8.2	92.5
PrP	2.951	11.60	4.81	0.3148	6368	205.7	8.2	92.9
NdP	2.918	11.43	4.93	0.3148	6427	214.8	8.0	96.9

续表

晶体	d/Å	ε_∞	E_g/eV	f_c	U/(kJ/mol)	u/GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m/GPa
SmP	2.880	11.24	5.08	0.3149	6495	225.8	7.9	101.9
EuP	2.878	11.23	5.08	0.3149	6499	226.4	7.9	102.1
GdP	2.864	11.15	5.14	0.3150	6525	230.6	7.9	104.0 94.2*
TbP	2.844	11.05	5.22	0.3150	6562	236.8	7.8	106.8
DyP	2.827	10.96	5.29	0.3151	6594	242.3	7.8	109.3
HoP	2.813	10.89	5.35	0.3152	6620	246.9	7.7	111.3
ErP	2.803	10.84	5.39	0.3153	6640	250.3	7.7	112.8 103.0*
TmP	2.786	10.75	5.46	0.3154	6672	256.2	7.6	115.5
YbP	2.771	10.68	5.53	0.3155	6701	261.5	7.6	117.8
LuP	2.766	10.65	5.55	0.3155	6711	263.3	7.6	118.6

注：表中带角标 * 的值代表文献中报道的计算值。

表 5.13　岩盐型结构 LnAs 晶体的化学键参数，热膨胀系数和体模量

晶体	d/Å	ε_∞	E_g/eV	f_c	U/(kJ/mol)	u/GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m/GPa
LaAs	3.069	14.16	4.30	0.3281	6153	176.7	8.5	80.0 86.8*
CeAs	3.036	13.95	4.41	0.3280	6208	184.2	8.4	83.3
PrAs	3.005	13.76	4.51	0.3279	6261	191.6	8.3	86.6
NdAs	2.985	13.64	4.57	0.3279	6295	196.5	8.3	88.8
SmAs	2.961	13.49	4.66	0.3279	6337	202.7	8.2	91.5
GdAs	2.931	13.31	4.76	0.3279	6389	210.7	8.1	95.1 86.0*
TbAs	2.914	13.20	4.82	0.3280	6420	215.4	8.1	97.2
DyAs	2.893	13.08	4.90	0.3280	6458	221.4	8.0	99.9
HoAs	2.880	13.00	4.95	0.3280	6481	225.3	8.0	101.6
ErAs	2.866	12.91	5.00	0.3281	6507	229.5	7.9	103.5 93.7*
TmAs	2.856	12.85	5.04	0.3281	6525	232.6	7.9	104.9
YbAs	2.849	12.81	5.07	0.3282	6538	234.8	7.9	105.9
LuAs	2.840	12.77	5.10	0.3282	6555	237.6	7.8	107.1

注：表中带角标 * 的值代表文献中报道的计算值。

表 5.14 岩盐型结构 LnSb 晶体的化学键参数,热膨胀系数和体模量

晶体	d/Å	ε_∞	E_g/eV	f_c	U/(kJ/mol)	u/GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m/GPa
LaSb	3.244	19.07	3.52	0.3719	5838	142.0	9.2	64.4 71.5*
CeSb	3.206	18.77	3.61	0.3716	5896	148.5	9.1	67.4
PrSb	3.183	18.58	3.67	0.3714	5931	152.7	9.0	69.2
NdSb	3.161	18.41	3.73	0.3712	5965	156.8	8.9	71.1
SmSb	3.136	18.21	3.79	0.3711	6004	161.6	8.8	73.2
GdSb	3.109	17.99	3.87	0.3709	6047	167.1	8.8	75.6
TbSb	3.091	17.85	3.92	0.3708	6075	170.8	8.7	77.3
DySb	3.077	17.74	3.96	0.3707	6098	173.8	8.7	78.6
HoSb	3.065	17.65	3.99	0.3707	6118	176.4	8.6	79.8
ErSb	3.053	17.55	4.03	0.3707	6137	179.0	8.6	81.0
TmSb	3.042	17.47	4.06	0.3706	6155	181.6	8.5	82.1
YbSb	3.040	17.44	4.07	0.3706	6159	182.0	8.5	82.3
LuSb	3.028	17.36	4.10	0.3706	6179	184.8	8.5	83.6

注:表中带角标 * 的值代表文献中报道的计算值。

表 5.15 岩盐型结构 LnBi 晶体的化学键参数,热膨胀系数和体模量

晶体	d/Å	ε_∞	E_g/eV	f_c	U/(kJ/mol)	u/GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m/GPa
LaBi	3.290	22.07	3.36	0.3807	5763	134.4	9.3	61.0 55.0*
CeBi	3.253	21.73	3.44	0.3803	5817	140.3	9.2	63.7
PrBi	3.232	21.53	3.49	0.3800	5849	143.8	9.2	65.3
NdBi	3.211	21.34	3.54	0.3799	5880	147.5	9.1	66.9
SmBi	3.181	21.06	3.62	0.3769	5926	152.9	9.0	69.3
GdBi	3.155	20.82	3.68	0.3794	5966	157.7	8.9	71.5
TbBi	3.138	20.67	3.73	0.3793	5993	161.0	8.9	72.9
DyBi	3.125	20.55	3.76	0.3792	6013	163.6	8.8	74.0
HoBi	3.115	20.46	3.79	0.3792	6029	165.6	8.8	75.0
ErBi	3.101	20.33	3.82	0.3791	6051	168.5	8.7	76.3
TmBi	3.094	20.27	3.84	0.3791	6063	169.9	8.7	76.9
LuBi	3.078	20.13	3.89	0.3790	6088	173.3	8.7	78.4

注:表中带角标 * 的值代表文献中报道的计算值。

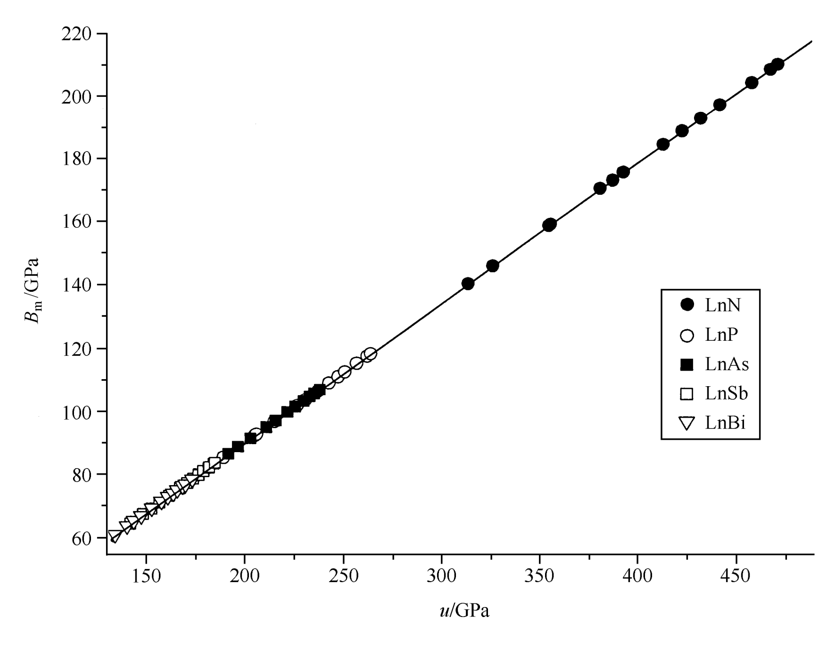


图 5.5　LnX 晶体晶格能密度和体模量之间的关系

同样,过渡元素的氮化物和碳化物岩盐型晶体的化学键参数和体模量的计算结果列于表 5.16 和表 5.17。我们可以发现晶格能密度和晶体的体模量有很好的线性关系,如图 5.6 和图 5.7 所示。MN 晶体与 LnX 晶体结构相同,化合价一样,它们具有相同的斜率,MC 晶体与 LnX 晶体结构相同,但化合价不一样,所以它们的斜率也不一样,具体值也列于表 5.10。从表 5.10 中结果,我们可以发现拟合直线的斜率一般随晶体中离子化合价的增大而增大,随配位数的增大而减小。

表 5.16　岩盐型结构 MN 晶体的化学键参数,热膨胀系数和体模量

晶体	d/Å	ε_∞	E_g/eV	f_c	U/(kJ/mol)	u/GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m/GPa
ScN	2.222	5.82	10.04	0.2987	8005	605.8	7.6	271.6
TiN	2.119	5.50	11.15	0.3029	8296	723.9	7.3	324.4 317*
VN	2.069	5.34	11.76	0.3053	8444	791.5	7.1	354.6
CrN	2.074	5.36	11.70	0.3051	8429	784.4	7.1	351.4
ZrN	2.293	6.04	9.68	0.2962	7815	538.2	7.1	241.5
NbN	2.195	5.76	10.66	0.2997	8079	634.3	6.8	284.4
TaN	2.166	5.64	11.36	0.3009	8161	666.7	5.7	298.9

注:表中带角标 * 的值代表文献中报道的计算值。

表 5.17　岩盐型结构 MC 晶体的化学键参数，热膨胀系数和体模量

晶体	d/Å	U/(kJ/mol)	V_m/Å^3	u/GPa	B_m/GPa
TiC	2.172	11401	20.49	923.5	337.4
VC	2.086	11739	18.16	1073.4	392.1
CrC	2.017	11977	16.36	1215.1	443.8
ZrC	2.342	10775	25.67	696.7	254.8
NbC	2.234	11162	22.31	830.6	303.6
MoC	2.135	11549	19.46	985.0	359.9
HfC	2.321	10850	25.00	720.7	263.5
TaC	2.228	11185	22.12	839.3	306.8
ReC	2.003	12115	16.06	1252.2	457.3

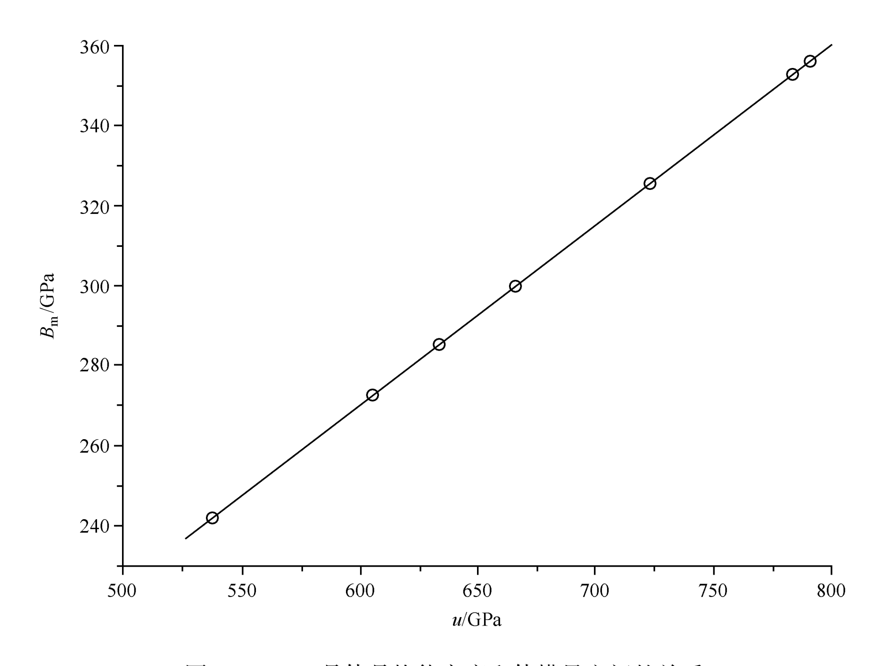


图 5.6　MN 晶体晶格能密度和体模量之间的关系

5.4.3　复杂晶体体模量的计算公式

任何已知结构的复杂晶体，我们可以借助复杂化学键的介电理论，通过键子式分解的方法，将化学式分解为各种表征单一化学键的不同的键子式。对于某种键子式(A_mB_n)，虽然它和二元简单晶体一样，只包含一种化学键，但是，A、B 离子的化合价和配位数一般情况下是不相等的。为了使用 5.4.2 节中得到的简单晶体的

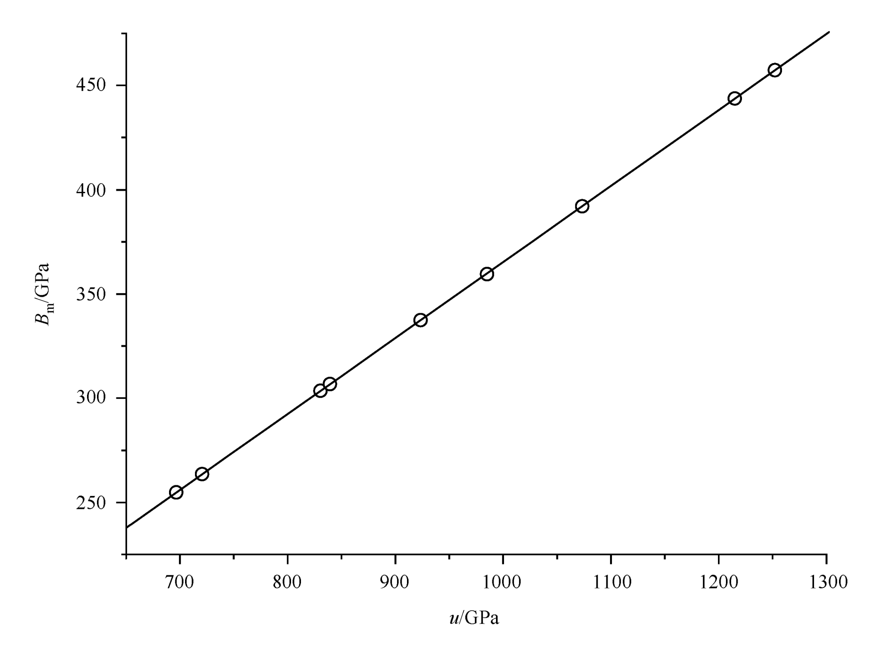


图 5.7　MC 晶体晶格能密度和体模量之间的关系

计算公式,我们必须对(A_mB_n)型键子式进行必要的数学变换。首先,引入平均化合价 Z_{av} 以及平均配位数 N_{av} 的概念。1∶1 型晶体(AB)中,$Z_A = Z_B$,$N_{CA} = N_{CB}$,根据晶格能计算公式,AB 型晶体的晶格能公式为

$$U(A'B') = 1270\frac{2Z_AZ_B}{d}\left(1-\frac{0.4}{d}\right)f_i = 1270\frac{2Z_A^2}{d}\left(1-\frac{0.4}{d}\right)f_i \quad (5.59)$$

键子式(A_mB_n)还可以写成 $m(AB_{n/m})$,$m(AB_{n/m})$ 可以称为键子式(A_mB_n)的约化子式,它反映晶体结构的基本特征。m 值只反映数量的大小,晶体的体模量是由晶体结构的基本特征决定的。因此,键子式(A_mB_n)的晶格能的离子部分可以写为

$$\begin{aligned} U(A_mB_n)_i &= mU(AB_{n/m})_i \\ &= 1270\frac{(m+n)Z_AZ_B}{d}\left(1-\frac{0.4}{d}\right)f_i = 1270m\frac{2Z_{av}^2}{d}\left(1-\frac{0.4}{d}\right)f_i \end{aligned} \quad (5.60)$$

式中,Z_{av} 为离子的平均化合价,表达式为

$$Z_{av} = \left(\frac{m+n}{2m}Z_AZ_B\right)^{1/2} \quad (5.61)$$

实际上,上面的变换已经将(A_mB_n)型键子式转换为 1∶1 型晶体的形式,变换前后的两类晶体的化学键电荷密度应该相等,则可求得平均配位数为

$$N_{av} = \frac{Z_{av}N_{CA}}{Z_A} \quad (5.62)$$

对于离子晶体，晶格能的离子部分占主要地位，共价性部分的晶格能只是离子的价电荷由 Z_A 变为 Z_{av}，两者相差不大，故共价性部分晶格能的影响可以忽略不计，则转换后的 1∶1 型晶体与(A_mB_n)型晶体的晶格能相等，即 $U(A'B') = mU(AB_{n/m})$。这样，可以利用简单晶体中模拟得到的晶格能密度和体模量的关系求出(A_mB_n)型键子式的体模量。但是，由于组成和结构发生改变，参数 γ 变为

$$\gamma_{mn} = \frac{2Z_{av} + \kappa_{mn}(A_mB_n)}{4N_{av}} \tag{5.63}$$

其中，结构校正因子 $\kappa_{mn}(A_mB_n)$ 为

$$\kappa_{mn}(A_mB_n) = 5 + \frac{m-n}{2m}\left(\frac{Z_{av}}{Z_B}\right)^{(m+n)/2m} \tag{5.64}$$

这时，参数 δ 由平均配位数和平均化合价得出

$$\delta(A_mB_n) = 18/(Z_{av}N_{av}), \quad N_{av} > 4 \tag{5.65}$$

$$\delta(A_mB_n) = 132/(Z_{av}N_{av}), \quad N_{av} \leqslant 4 \tag{5.66}$$

斜率为

$$\beta(A_mB_n) = -1.445 + 1.8185\exp[1.54\gamma_{mn}(A_mB_n)] \tag{5.67}$$

值得注意是，公式(5.67)是根据实验结果拟合的结果，其中包括晶体中阳离子化合价为＋1，＋2，＋3，＋4，配位数为 4，6，8 等情况。在复杂晶体中常常会出现平均配位数大于 8 的情况，这种情况下公式(5.67)会产生较大误差。因此，计算这类化学键的斜率时，根据一些晶体体模量的实验结果，我们引入一个经验关系，$\beta(mn)^\mu = 2.80 \times \gamma(mn)^\mu$，来计算平均配位数大于 8 时的斜率，其他情况下公式不变。体模量 $B_m(A_mB_n)$ 的表达式为

$$B_m(A_mB_n) = \delta(A_mB_n) + \frac{u(A_mB_n)}{\beta(A_mB_n)} \tag{5.68}$$

根据复杂晶体的化学键理论，我们知道任何复杂晶体的分子式可以分解为二元(A_mB_n)型晶体的线性组合，上面已经解决了(A_mB_n)型晶体的体模量的计算问题，现在的问题是如何利用这些(A_mB_n)型晶体的体模量求得复杂晶体的体模量。通常采用的方法有两种：①利用晶体的体模量 B_m 和压缩率 κ_m 的倒数关系，以及(A_mB_n)型晶体的压缩率，采用算术平均方法，求出复杂晶体的平均压缩率后得到其体模量

$$\kappa_m = \frac{\Delta V}{V_m\Delta P} = \frac{1}{V_m}\sum_\mu \frac{\Delta V^\mu}{\Delta P^\mu} = \frac{1}{V_m}\sum_\mu V^\mu \kappa_m^\mu = \frac{1}{V_m}\sum_\mu \frac{V^\mu}{B_m^\mu} \tag{5.69}$$

$$B_m = \frac{1}{\kappa_m} \tag{5.70}$$

式中，V_m 为分子的摩尔体积；V^μ 为(A_mB_n)$^\mu$ 键的键体积。②利用晶体中各类化学键的体模量求出晶体体模量的平均值，可以表示为如下

$$B_m^0 = \frac{1}{V_m}\sum_\mu n^\mu \nu_b^\mu B(mn)^\mu \tag{5.71}$$

式中，$B(mn)^{\mu}$ 为第 μ 个化学键的模量；v_b^{μ} 为第 μ 化学键的键体积；n^{μ} 是一个分子中第 μ 个化学键的数目。

晶体中各类化学键是相互关联的。晶体受压时，各个阳离子多面体的体积改变的比率是不一样的：晶体中模量较大的多面体对应较小的体积，体积改变比率较小；模量较小的多面体对应较大的体积，体积改变比率较大。所以，晶体的总的体积变化主要体现在较小模量的多面体的体积上，就是说，晶体总的体模量应该主要依赖于模量较小的多面体。式(5.69)和式(5.71)表示各个不同化学键的多面体在外界压力下按照相同比例被压缩的情况。当多面体的压缩比例相差较大时，晶体的总的体模量值与模量较小的多面体关联更大，模量较大的多面体的体积几乎不改变。所以，式(5.69)和式(5.71)的计算结果会导致 κ_m 和 B_m 值比实际结果偏大，式(5.69)得到的体模量值比实验测量结果偏低，式(5.71)得到的结果比实验测量结果偏高。因此，这样的计算结果必须被校正。校正方法如下：首先，在复杂晶体的(A_mB_n)型键子式中，选取体模量小，体积大，对晶体的总的体模量有重要影响的两类化学键；然后引入参数 $\theta = B^{\mu}_{>} / B^{\mu}_{<}$，其中，$B^{\mu}_{>}$ 和 $B^{\mu}_{<}$ 分别表示两类化学键的体模量比较大和比较小的模量值；再参照实验结果，研究各类晶体中校正因子(或者偏离因子)Δ和 θ 的关系，得到图 5.8；最后利用图中关系，近似求得各个晶体的具体的校正因子 Δ值。

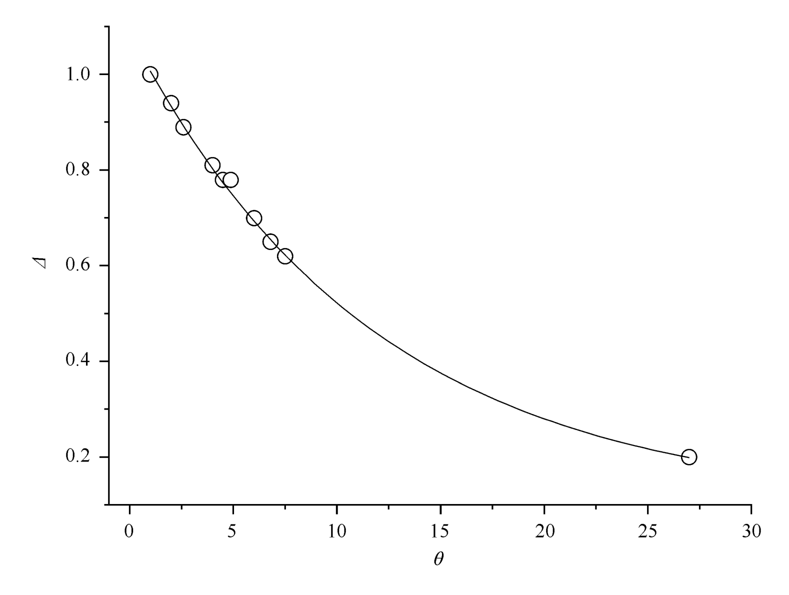


图 5.8　模量比 θ和偏离因子 Δ 的关系

若我们采用式(5.71)的方法，则晶体体模量的计算结果应为

$$B_m = \Delta B_m^0 \tag{5.72}$$

5.4.4　石榴石型晶体的体模量

为了解释和说明使用复杂晶体化学键介电理论计算复杂晶体体模量的方法，我们以石榴石型结构的晶体作为例子。石榴石型晶体的分子式通常可以写成$A_3B_2C_3O_{12}$，阳离子A，B和C分别处于三种不同格位，可以是不同化合价的离子，所以，能够形成不同组分石榴石型晶体。它属于立方晶系，空间群为$Ia\bar{3}d$(No.230)，A格位的阳离子为八配位，4个为一组，两组化学键键长不相等，B格位的阳离子是六配位，C格位的阳离子是四配位。根据晶体结构，石榴石型晶体的键子式方程为

$$A_3B_2C_3O_{12} = A_{3/2}O_3 + A_{3/2}O_3' + B_2O_3 + C_3O_3$$

式中，第一项和第二项表示格位相同，但是化学键键长不同。利用复杂晶体化学键的介电理论方法，各种组成的石榴石型晶体的化学键参数和体模量计算结果列于表5.18～表5.23。其中，包括$A_3^{3+}B_2^{3+}C_3^{3+}O_{12}$型晶体，$A_3^{2+}B_2^{3+}C_3^{4+}O_{12}$型晶体，$A_3^{3+}B_2^{6+}C_3^{1+}O_{12}$型晶体，$A_3^{2+}B_2^{6+}C_3^{2+}O_{12}$型晶体，$A_3^{1+}B_2^{3+}C_3^{5+}O_{12}$型晶体和$A_3^{1+}B_2^{6+}C_3^{3+}O_{12}$型晶体等。

表5.18　$Ln_3Al_5O_{12}$晶体的各个化学键子式的化学键参数和体模量

晶体	键型	d^μ/Å	f_c^μ	ν_b^μ/Å^3	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
$Lu_3Al_5O_{12}$	Lu-O	2.276	0.0977	5.4453	9410	239.1	154.0
	Lu-O	2.383	0.0960	6.2500	9074	200.9	129.5
	Al1-O	1.939	0.1846	3.3670	15576	640.2	285.0
	Al2-O	1.760	0.4072	2.5179	28023	1540.1	416.6
$Yb_3Al_5O_{12}$	Yb-O	2.289	0.0979	5.5068	9368	235.4	151.6
	Yb-O	2.410	0.0961	6.4270	8993	193.6	124.9
	Al1-O	1.925	0.1859	3.2753	15660	661.6	294.5
	Al2-O	1.763	0.4081	2.5160	27984	1539.1	416.3
$Er_3Al_5O_{12}$	Er-O	2.305	0.0979	5.6047	9317	230.0	148.2
	Er-O	2.429	0.0961	6.5588	8937	188.6	121.6
	Al1-O	1.927	0.1862	3.2748	15648	661.2	294.4
	Al2-O	1.768	0.4085	2.5292	27925	1527.8	413.3
$Y_3Al_5O_{12}$	Y-O	2.304	0.0979	5.5978	9321	230.4	148.4
	Y-O	2.434	0.0960	6.5998	8922	187.1	120.7
	Al1-O	1.931	0.1860	3.2955	15624	656.1	292.1
	Al2-O	1.766	0.4086	2.5208	27947	1534.1	415.0

续表

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	ν_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$Gd_3Al_5O_{12}$	Gd-O	2.335	0.0977	5.8084	9223	219.7	141.6
	Gd-O	2.458	0.0959	6.7755	8853	180.8	116.7
	Al1-O	1.944	0.1859	3.3519	15546	641.8	285.8
	Al2-O	1.781	0.4082	2.5775	27779	1491.4	403.7

表 5.19　$Ln_3Ga_5O_{12}$ 晶体的各个化学键子式的化学键参数和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	ν_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$Lu_3Ga_5O_{12}$	Lu-O	2.303	0.0959	5.7442	9322	224.6	144.7
	Lu-O	2.393	0.0945	6.4443	9042	194.2	125.2
	Ga1-O	1.986	0.1805	3.6837	15301	574.8	256.1
	Ga2-O	1.852	0.3979	2.9872	27049	1253.0	341.0
$Yb_3Ga_5O_{12}$	Yb-O	2.301	0.0961	5.7193	9328	225.7	145.4
	Yb-O	2.407	0.0945	6.5467	9000	190.2	122.7
	Ga1-O	2.002	0.1801	3.7669	15210	558.7	248.9
	Ga2-O	1.835	0.3992	2.9007	27226	1298.8	353.0
$Er_3Ga_5O_{12}$	Er-O	2.324	0.0959	5.8805	9255	217.8	140.3
	Er-O	2.412	0.0946	6.5741	8986	189.1	122.0
	Ga1-O	2.004	0.1803	3.7705	15198	557.8	248.5
	Ga2-O	1.845	0.3991	2.9423	27119	1257.4	346.9
$Ho_3Ga_5O_{12}$	Ho-O	2.339	0.0960	5.9639	9209	213.7	137.7
	Ho-O	2.437	0.0946	6.7453	8912	182.8	118.0
	Ga1-O	1.995	0.1813	3.7005	15249	570.2	254.0
	Ga2-O	1.845	0.4001	2.9270	27113	1281.8	348.6
$Dy_3Ga_5O_{12}$	DY-O	2.347	0.0960	6.0133	9184	211.3	136.2
	DY-O	2.444	0.0947	6.7902	8892	181.2	116.9
	Ga1-O	1.994	0.1816	3.6877	15255	572.4	255.0
	Ga2-O	1.845	0.4005	2.9212	27111	1284.3	349.2
$Tb_3Ga_5O_{12}$	Tb-O	2.363	0.0960	6.1174	9135	206.6	133.2
	Tb-O	2.455	0.0948	6.8601	8860	178.7	115.3
	Ga1-O	1.993	0.1820	3.6703	15261	575.4	256.3
	Ga2-O	1.848	0.4010	2.9260	27077	1280.5	348.2

续表

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	ν_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
$Gd_3Ga_5O_{12}$	Gd-O	2.374	0.0960	6.1899	9101	203.5	131.2
	Gd-O	2.469	0.0947	6.9631	8820	175.3	113.1
	Ga1-O	2.000	0.1820	3.7011	15221	569.1	253.5
	Ga2-O	1.849	0.4014	2.9245	27064	1280.6	348.2
$Sm_3Ga_5O_{12}$	Sm-O	2.392	0.0958	6.3321	9047	197.7	127.5
	Sm-O	2.487	0.0946	7.0400	8794	172.9	111.6
	Ga1-O	2.004	0.1818	3.7236	15198	564.8	251.9
	Ga2-O	1.852	0.4012	2.9389	27033	1272.8	346.2
$Nd_3Ga_5O_{12}$	Nd-O	2.402	0.0960	6.3809	9017	195.5	126.1
	Nd-O	2.510	0.0946	7.2809	8704	165.4	106.8
	Ga1-O	2.012	0.1821	3.7501	15153	559.1	249.1
	Ga2-O	1.859	0.4018	2.9580	26955	1261.0	343.1
$Y_3Ga_5O_{12}$	Y-O	2.340	0.0962	5.9593	9205	213.8	137.8
	Y-O	2.440	0.0947	6.7565	8904	182.4	117.7
	Ga1-O	1.980	0.1821	3.6103	15336	587.8	261.8
	Ga2-O	1.847	0.4004	2.9306	27090	1279.2	347.9

表 5.20 $Ln_3Fe_5O_{12}$晶体的各个化学键子式的化学键参数和体模量

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	ν_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
$Lu_3Fe_5O_{12}$	Lu-O	2.326	0.0954	5.9296	9249	215.8	139.1
	Lu-O	2.386	0.0945	6.4004	9063	196.0	126.4
	Fe1-O	2.020	0.1790	3.8838	15108	538.3	239.9
	Fe2-O	1.867	0.3967	3.0664	26896	1213.7	330.6
$Yb_3Fe_5O_{12}$	Yb-O	2.335	0.0957	5.9680	9221	213.8	137.8
	Yb-O	2.417	0.0944	6.6191	8971	187.5	121.0
	Fe1-O	2.007	0.1801	3.7898	15181	554.3	247.0
	Fe2-O	1.860	0.3981	3.0165	26963	1236.9	336.7
$Dy_3Fe_5O_{12}$	DY-O	2.360	0.0955	6.1455	9143	205.9	132.7
	DY-O	2.439	0.0943	6.7835	8906	181.7	117.2
	Fe1-O	2.032	0.1796	3.9228	15040	530.6	236.4
	Fe2-O	1.865	0.3984	3.0329	26908	1227.7	334.3

续表

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	ν_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
$Y_3Fe_5O_{12}$	Y-O	2.356	0.0955	6.1134	9156	207.2	133.6
	Y-O	2.424	0.0944	6.7409	8921	183.1	118.2
	Fe1-O	2.020	0.1800	3.8531	15108	542.6	241.8
	Fe2-O	1.864	0.3985	3.0276	26919	1230.3	335.0
$Gd_3Fe_5O_{12}$	Gd-O	2.384	0.0954	6.3087	9070	199.0	128.3
	Gd-O	2.471	0.0942	7.0248	8814	173.6	112.1
	Fe1-O	1.995	0.1814	3.6970	15249	570.8	254.3
	Fe2-O	1.895	0.3976	3.1684	26597	1161.6	316.9
$Tb_3Fe_5O_{12}$	Tb-O	2.377	0.0955	6.2513	9092	201.3	129.8
	Tb-O	2.458	0.0944	6.9124	8851	177.2	114.4
	Fe1-O	2.020	0.1805	3.8365	15108	544.9	242.8
	Fe2-O	1.868	0.3991	3.0340	26873	1225.7	333.8
$Eu_3Fe_5O_{12}$	Eu-O	2.395	0.0954	6.3876	9037	195.8	126.3
	Eu-O	2.473	0.0943	7.0322	8808	173.3	111.9
	Fe1-O	2.011	0.1810	3.7814	15158	554.7	247.1
	Fe2-O	1.888	0.3983	3.1292	26667	1179.3	321.6
$Sm_3Fe_5O_{12}$	Sm-O	2.394	0.0954	6.3750	9040	196.2	126.5
	Sm-O	2.489	0.0942	7.1645	8763	169.2	109.3
	Fe1-O	2.039	0.1801	3.9388	15001	527.0	234.9
	Fe2-O	1.875	0.3991	3.0628	26799	1210.8	329.9

表 5.21　$A_3^{2+}B_2^{3+}Si_3O_{12}$ 晶体的各个化学键子式的化学键参数和体模量

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	ν_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	Mg-O	2.202	0.1542	4.8324	4430	126.9	100.1
	Mg-O	2.343	0.1493	5.8213	4215	100.2	79.4
	Al-O	1.886	0.1894	3.0362	15898	724.6	322.5
	Si-O	1.632	0.3407	1.9673	51621	3631.0	747.7
$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	Ca-O	2.323	0.1527	5.5206	4248	106.5	84.2
	Ca-O	2.487	0.1482	6.7011	4032	83.3	66.2
	Al-O	1.928	0.1909	3.1562	15641	685.8	305.3
	Si-O	1.645	0.3451	1.9604	51275	3619.4	745.4

续表

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	ν_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
$Sr_3Al_2Si_3O_{12}$	Sr-O	2.390	0.1536	5.8435	4155	98.4	78.0
	Sr-O	2.582	0.1488	7.3680	3902	73.3	58.4
	Al-O	1.941	0.1940	3.1301	15563	688.0	306.3
	Si-O	1.652	0.3502	1.9298	51052	3660.8	753.8
$Ba_3Al_2Si_3O_{12}$	Ba-O	2.476	0.1542	6.3194	4041	88.5	70.3
	Ba-O	2.692	0.1497	8.1217	3773	64.3	51.5
	Al-O	1.966	0.1966	3.1635	15416	674.3	300.2
	Si-O	1.665	0.3548	1.9216	50707	3651.5	751.9
$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	Fe-O	2.214	0.1559	4.8067	4414	127.1	100.2
	Fe-O	2.416	0.1493	6.2400	4115	91.2	72.3
	Al-O	1.913	0.1909	3.1007	15732	702.1	312.5
	Si-O	1.582	0.3481	1.7536	52639	4153.8	854.2
$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	Mn-O	2.246	0.1536	5.0708	4362	119.0	94.0
	Mn-O	2.403	0.1486	6.2102	4132	92.1	73.0
	Al-O	1.898	0.1902	3.0601	15824	715.5	318.5
	Si-O	1.642	0.3422	1.9814	51380	3588.4	739.1
$Mg_3V_2Si_3O_{12}$	Mg-O	2.248	0.1523	5.1478	7358	117.1	92.5
	Mg-O	2.358	0.1487	5.9410	4194	97.7	77.4
	V-O	1.978	0.1854	3.5068	15347	605.6	269.7
	Si-O	1.641	0.3399	2.0024	51434	3554.4	732.1
$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$	Mg-O	2.239	0.1526	5.0864	4372	118.9	93.9
	Mg-O	2.358	0.1487	5.9413	4194	97.7	77.4
	Cr-O	1.958	0.1862	3.4016	15464	629.1	280.1
	Si-O	1.640	0.3400	1.9988	51455	3562.2	733.7
$Mg_3Mn_2Si_3O_{12}$	Mg-O	2.252	0.1522	5.1760	4351	116.3	91.9
	Mg-O	2.359	0.1486	5.9494	4192	97.5	77.3
	Mn-O	1.987	0.1850	3.5554	15295	595.3	265.1
	Si-O	1.641	0.3399	2.0027	51435	3553.9	732.0
$Mg_3Fe_2Si_3O_{12}$	Mg-O	2.250	0.1522	5.1639	4355	116.7	92.2
	Mg-O	2.358	0.1486	5.9438	4194	97.6	77.4
	Fe-O	1.982	0.1852	3.5297	15324	600.7	267.6
	Si-O	1.641	0.3399	2.0033	51435	3552.8	731.8

续表

晶体	键型	d^μ /Å	f_c^μ	v_b^μ /Å^3	U^μ /(kJ/mol)	u^μ /GPa	B^μ /GPa
$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	Ca-O	2.362	0.1516	5.7941	4191	100.1	79.3
	Ca-O	2.503	0.1478	6.8950	3999	80.3	63.9
	Fe-O	2.019	0.1876	3.6187	15112	577.9	257.4
	Si-O	1.647	0.3453	1.9644	51229	3608.7	743.2
$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	Ca-O	2.349	0.1524	5.6783	4211	102.6	81.2
	Ca-O	2.511	0.1480	6.9360	3989	79.6	63.3
	Cr-O	2.015	0.1882	3.5842	15135	584.3	260.3
	Si-O	1.629	0.3471	1.8938	51598	3770.2	776.1
$Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$	Fe-O	2.248	0.1526	5.1357	4358	117.4	92.7
	Fe-O	2.370	0.1485	6.0181	4177	96.0	76.1
	Cr-O	1.960	0.1864	3.4039	15452	628.1	279.7
	Si-O	1.641	0.3404	1.9977	51428	3562.3	733.7
$Fe_5Si_3O_{12}$	Fe1-O	2.260	0.1521	5.2187	4339	115.1	90.9
	Fe1-O	2.370	0.1485	6.0184	4177	96.0	76.1
	Fe2-O	1.984	0.1854	3.5307	15312	600.1	267.3
	Si-O	1.642	0.3403	2.0015	51407	3554.2	732.1
$Mn_5Si_3O_{12}$	Mn1-O	2.308	0.1518	5.4854	4268	107.7	85.2
	Mn1-O	2.417	0.1485	6.2999	4112	90.3	71.7
	Mn2-O	2.004	0.1863	3.5908	15197	585.7	260.9
	Si-O	1.637	0.3431	1.9573	51477	3639.5	749.5

表 5.22　$A_3^{3+}B_2^{6+}Li_3O_{12}$ 晶体的各个化学键子式的化学键参数和体模量

晶体	键型	d^μ /Å	f_c^μ	v_b^μ /Å^3	U^μ /(kJ/mol)	u^μ /GPa	B^μ /GPa
$Pr_3Te_2Li_3O_{12}$	Pr-O	2.434	0.0961	6.5913	8922	187.3	120.8
	Pr-O	2.566	0.0946	7.7183	8551	153.3	99.1
	Te-O	1.931	0.0939	3.2899	61248	2576.2	645.8
	Li-O	1.936	0.7152	3.3171	3634	151.6	104.4
$Nd_3Te_2Li_3O_{12}$	Nd-O	2.425	0.0961	6.5285	8949	189.7	122.4
	Nd-O	2.546	0.0947	7.5571	8604	157.5	101.8
	Te-O	1.928	0.0938	3.2826	61309	2584.5	647.8
	Li-O	1.929	0.7156	3.2836	3645	153.6	105.4

续表

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
$Sm_3Te_2Li_3O_{12}$	Sm-O	2.404	0.0959	6.3988	9011	194.9	125.7
	Sm-O	2.497	0.0948	7.1705	8740	168.7	108.9
	Te-O	1.958	0.0930	3.4573	60631	2426.7	608.3
	Li-O	1.893	0.7178	3.1243	3698	163.8	110.2
$Eu_3Te_2Li_3O_{12}$	Eu-O	2.405	0.0966	6.3450	9008	196.5	126.7
	Eu-O	2.520	0.0952	7.2994	8677	164.5	106.2
	Te-O	1.934	0.0940	3.2996	61174	2565.5	643.1
	Li-O	1.876	0.7207	3.0115	3725	171.2	113.7
$Gd_3Te_2Li_3O_{12}$	Gd-O	2.382	0.0960	6.2420	9077	201.2	129.7
	Gd-O	2.476	0.0948	7.0105	8800	173.7	112.1
	Te-O	1.951	0.0929	3.2498	60794	2452.8	614.9
	Li-O	1.882	0.7183	3.0786	3714	167.0	111.7
$Tb_3Te_2Li_3O_{12}$	Tb-O	2.370	0.0962	6.1470	9114	205.2	132.3
	Tb-O	2.483	0.0947	7.0672	8781	171.9	111.0
	Te-O	1.925	0.0931	3.2972	61389	2576.4	645.8
	Li-O	1.894	0.7173	3.1375	3696	163.0	109.8
$Dy_3Te_2Li_3O_{12}$	DY-O	2.362	0.0962	6.0939	9138	207.5	133.7
	DY-O	2.464	0.0948	6.9180	8834	176.7	114.1
	Te-O	1.923	0.0931	3.2885	61446	2585.6	648.1
	Li-O	1.883	0.7181	3.0875	3713	166.4	111.4
$Ho_3Te_2Li_3O_{12}$	Ho-O	2.349	0.0963	6.0042	9178	211.5	136.3
	Ho-O	2.457	0.0948	6.8719	8854	178.3	115.1
	Te-O	1.921	0.0929	3.2848	61492	2590.5	649.3
	Li-O	1.881	0.7180	3.0829	3716	166.8	111.6
$Er_3Te_2Li_3O_{12}$	Er-O	2.344	0.0964	5.9629	9194	213.4	137.5
	Er-O	2.446	0.0950	6.7757	8886	181.5	117.1
	Te-O	1.911	0.0931	3.2312	61730	2643.6	662.6
	Li-O	1.879	0.7182	3.0716	3719	167.5	111.9
$Y_3Te_2Li_3O_{12}$	Y-O	2.351	0.0962	6.0206	9173	210.8	135.9
	Y-O	2.457	0.0948	6.8715	8856	178.3	115.1
	Te-O	1.926	0.0928	3.099	61385	2566.3	643.3
	Li-O	1.881	0.7179	3.0867	3715	166.5	111.5

续表

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
$Tm_3Te_2Li_3O_{12}$	Tm-O	2.308	0.0965	5.7278	9306	224.8	144.8
	Tm-O	2.455	0.0944	6.8934	8860	177.9	114.8
	Te-O	1.908	0.0927	3.2361	61807	2643.0	662.5
	Li-O	1.881	0.7172	3.1006	3715	165.8	111.1
$Yb_3Te_2Li_3O_{12}$	Yb-O	2.330	0.0968	5.8456	9237	218.7	140.9
	Yb-O	2.437	0.0952	6.6885	8913	184.4	119.0
	Te-O	1.944	0.0929	3.3951	60956	2884.5	622.8
	Li-O	1.825	0.7235	2.090	3804	187.4	121.3
$Lu_3Te_2Li_3O_{12}$	Lu-O	2.322	0.0964	5.8259	9263	220.2	141.8
	Lu-O	2.418	0.0949	6.5830	8968	188.5	121.6
	Te-O	1.923	0.0925	3.3113	61451	2568.0	643.7
	Li-O	1.863	0.7189	3.0081	3744	172.2	114.2

表 5.23　其他某些石榴石晶体的各个化学键子式的化学键参数和体模量

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
$Sr_3Y_2Ge_3O_{12}$	Sr-O	2.551	0.1462	7.3336	3937	74.3	59.2
	Sr-O	2.684	0.1434	8.5415	3776	61.2	49.0
	Y-O	2.250	0.1806	5.0319	13911	382.5	170.8
	Ge-O	1.768	0.3382	2.4414	48810	2766.6	571.7
$Na_3Sc_2V_3O_{12}$	Na-O	2.493	0.2896	6.7626	1143	23.4	25.6
	Na-O	2.620	0.2822	7.8496	1095	19.3	21.6
	Sc-O	2.099	0.1860	4.0363	14674	503.1	224.3
	V-O	1.719	0.2889	2.2170	77448	4834.0	778.9
$Ca_3Te_2Zn_3O_{12}$	Ca-O	2.416	0.1459	6.4597	4111	88.1	69.9
	Ca-O	2.583	0.1417	7.8939	3893	68.2	68.2
	Te-O	1.928	0.0937	3.2828	61319	2584.7	647.9
	Zn-O	1.943	0.5151	3.3600	12186	501.9	190.8
$Na_3Te_2Ga_3O_{12}$	Na-O	2.391	0.2917	6.1536	1183	26.6	28.7
	Na-O	2.561	0.2808	7.5617	1114	20.4	22.7
	Te-O	1.912	0.0952	3.1467	61675	2712.2	679.8
	Ga-O	1.841	0.4074	2.8090	27120	1336.0	362.8

从表 5.18～表 5.23 中的计算结果可以看到，八配位和六配位的化学键体积

较大。于是,选择分析 Δ 和 $\theta = B_6/\overline{B_8}$ 的关系,其中,B_6 为六配位多面体的模量,$\overline{B_8}$ 为八配位多面体的平均模量(因为八配位多面体含有两类化学键)。根据各种晶体的 $\theta = B_6/\overline{B_8}$ 值,参照晶体体模量的实验值做出 Δ 和 θ 的关系图,可以求得各类晶体 Δ值的平均结果为:$A_3^{3+}B_2^{3+}C_3^{3+}O_{12}$ 型晶体的 Δ=0.95,$A_3^{2+}B_2^{3+}C_3^{4+}O_{12}$ 型晶体的 Δ=0.82,$A_3^{3+}B_2^{6+}C_3^{1+}O_{12}$ 型晶体的 Δ=0.70,$A_3^{2+}B_2^{6+}C_3^{2+}O_{12}$ 型晶体和 $A_3^{1+}B_2^{3+}C_3^{5+}O_{12}$ 型晶体的 Δ=0.55,$A_3^{1+}B_2^{6+}C_3^{3+}O_{12}$ 型晶体的 Δ=0.20 等。通过这样的计算程序,能够得到各个晶体的体模量的计算值,它们分别列于表 5.24～表 5.27。

表 5.24 $Ln_3^{3+}B_2^{3+}C_3^{3+}O_{12}$ 晶体的体模量计算值

晶体	U_{tot}/(kJ/mol)	V_m/Å^3	u_{tot}/GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m/GPa	B_m^{cal}/GPa
$Lu_3Al_5O_{12}$	62084	210.96	488.5	7.2	197.6	
$Yb_3Al_5O_{12}$	62006	212.70	483.9	7.3	195.6	
$Er_3Al_5O_{12}$	61827	215.61	476.0	7.3	192.3	
$Y_3Al_5O_{12}$	61814	216.17	474.7	7.3	191.7	185[91],189[92],200[93],198[94],220.7[95]
$Gd_3Al_5O_{12}$	61400	222.16	458.8	7.4	185.3	
$Lu_3Ga_5O_{12}$	60715	226.31	445.3	6.7	181.4	
$Yb_3Ga_5O_{12}$	60764	227.20	444.0	6.7	180.5	
$Er_3Ga_5O_{12}$	60558	230.01	437.1	6.7	177.7	
$Ho_3Ga_5O_{12}$	60484	232.04	432.7	6.8	175.8	
$Dy_3Ga_5O_{12}$	60442	232.95	430.7	6.8	174.9	
$Tb_3Ga_5O_{12}$	60332	234.89	426.4	6.8	173.1	
$Gd_3Ga_5O_{12}$	60206	237.34	421.1	6.8	170.8	
$Sm_3Ga_5O_{12}$	60071	240.42	414.8	6.9	168.2	
$Nd_3Ga_5O_{12}$	59828	244.44	406.3	6.9	164.7	
$Y_3Ga_5O_{12}$	60535	231.08	434.9	7.4	176.7	
$Lu_3Fe_5O_{12}$	60315	231.36	432.8	6.7	176.3	
$Yb_3Fe_5O_{12}$	60338	232.72	430.4	6.8	175.1	
$Dy_3Fe_5O_{12}$	59998	238.62	417.4	6.8	169.7	
$Tb_3Fe_5O_{12}$	59923	240.41	413.8	6.9	168.1	141.2[96]
$Gd_3Fe_5O_{12}$	59731	242.39	409.1	6.9	166.5	174[96]
$Eu_3Fe_5O_{12}$	59670	243.97	406.0	6.9	165.1	155[96]
$Sm_3Fe_5O_{12}$	59603	246.49	401.4	6.9	163.0	
$Y_3Fe_5O_{12}$	60103	236.82	421.3	7.5	171.3	161.4[96]

表5.25　$A_3^{2+}B_2^{3+}Si_3^{4+}O_{12}$ 晶体的体模量计算值

Crystals	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u_{tot} /GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m /GPa	B_m^{ref} /GPa
$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	76164	187.89	672.9	12.6	177.8	171[97],172.8[98],177[99],177.74[100]
$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	75195	208.00	600.1	11.3	157.6	168.4[101],167.8[102],176.0[100]
$Sr_3Al_2Si_3O_{12}$	74672	219.26	565.3	10.9	148.1	
$Ba_3Al_2Si_3O_{12}$	73937	234.32	523.8	10.2	136.8	
$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	76899	190.88	668.7	11.0	175.3	175[103],177[101]
$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	75698	195.87	641.5	11.0	169.3	174.2[104]
$Mg_3V_2Si_3O_{12}$	75332	199.18	627.8	12.4	165.4	
$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$	75484	197.14	635.6	12.4	167.6	
$Mg_3Mn_2Si_3O_{12}$	75273	200.20	624.1	12.4	164.4	
$Mg_3Fe_2Si_3O_{12}$	75307	199.69	626.0	12.4	164.9	
$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	74932	217.11	572.9	11.1	149.7	
$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	74531	219.27	564.3	11.1	147.7	137.9[105],154.5[106]
$Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$	75414	198.67	630.1	10.6	166.0	
$Fe_5Si_3O_{12}$	75235	201.23	620.6	10.7	163.4	
$Mn_5Si_3O_{12}$	75056	208.00	599.0	10.8	157.2	

表5.26　$Ln_3^{3+}Te_2^{6+}Li_3^{1+}O_{12}$ 晶体的体模量计算值

Crystals	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u_{tot} /GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m /GPa
$Pr_3Te_2Li_3O_{12}$	82356	251.00	544.7	9.9	134.9
$Nd_3Te_2Li_3O_{12}$	82506	247.82	552.7	9.8	137.0
$Sm_3Te_2Li_3O_{12}$	82080	241.81	563.5	9.7	140.1
$Eu_3Te_2Li_3O_{12}$	82584	239.47	572.5	9.7	141.8
$Gd_3Te_2Li_3O_{12}$	82386	237.13	576.7	9.6	143.4
$Tb_3Te_2Li_3O_{12}$	82981	235.79	584.2	9.6	145.1
$Dy_3Te_2Li_3O_{12}$	83131	232.65	593.1	9.6	147.3
$Ho_3Te_2Li_3O_{12}$	83241	230.93	598.4	9.5	148.6
$Er_3Te_2Li_3O_{12}$	83528	228.50	606.8	9.5	150.7
$Y_3Te_2Li_3O_{12}$	83128	231.47	596.2	9.5	148.1
$Tm_3Te_2Li_3O_{12}$	83689	227.50	610.7	9.5	151.7
$Yb_3Te_2Li_3O_{12}$	82911	224.86	612.1	9.4	151.7
$Lu_3Te_2Li_3O_{12}$	83426	224.74	616.2	9.4	153.4

表 5.27　其他类型石榴石晶体的体模量计算值

Crystals	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u_{tot} /GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m /GPa
$Na_3^{1+}Te_2^{6+}Ga_3^{3+}O_{12}$	91092	236.05	640.6	21.7	35.7
$Na_3^{1+}Sc_2^{3+}V_3^{5+}O_{12}$	94361	250.39	625.6	23.0	78.4
$Ca_3^{2+}Te_2^{6+}Zn_3^{2+}O_{12}$	81509	251.96	537.0	11.1	95.6
$Sr_3^{2+}Y_2^{3+}Ge_3^{4+}O_{12}$	70433	280.18	417.3	10.8	109.2

从表 5.23～表 5.26 中的计算结果可以发现，$A_3^{3+}B_2^{3+}C_3^{3+}O_{12}$ 型和 $A_3^{2+}B_2^{3+}C_3^{4+}O_{12}$ 型晶体的计算结果和实验测量结果很一致，例如，$Y_3Al_5O_{12}$ 晶体，文献上给出的体模量的实验测量值分别为 185GPa，189GPa，200GPa，计算参考值为 198GPa，220.7GPa，我们的计算结果为 191.7GPa，它与实验测量结果非常吻合。又如，$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 晶体，文献上给出的体模量的实验测量值分别为 171GPa，172.8GPa，177GPa，计算结果为 177.8GPa，两者也很一致。已经报道的一些实验和计算结果也列于表中，它们之间比较符合。同时计算结果对大量石榴石晶体的体模量和线性热膨胀系数进行了预测。我们还可以发现，在同种类型晶体中（晶体类型包括结构和各格位离子的化合价），晶体的体模量和晶格能密度有很好的线性关系（图 5.9）。线性热膨胀系数对晶格能密度的依赖关系与体模量有所不同，除了与晶格能密度有关，还与阳离子在元素周期表中所处的周期位置有关（图 5.10）。

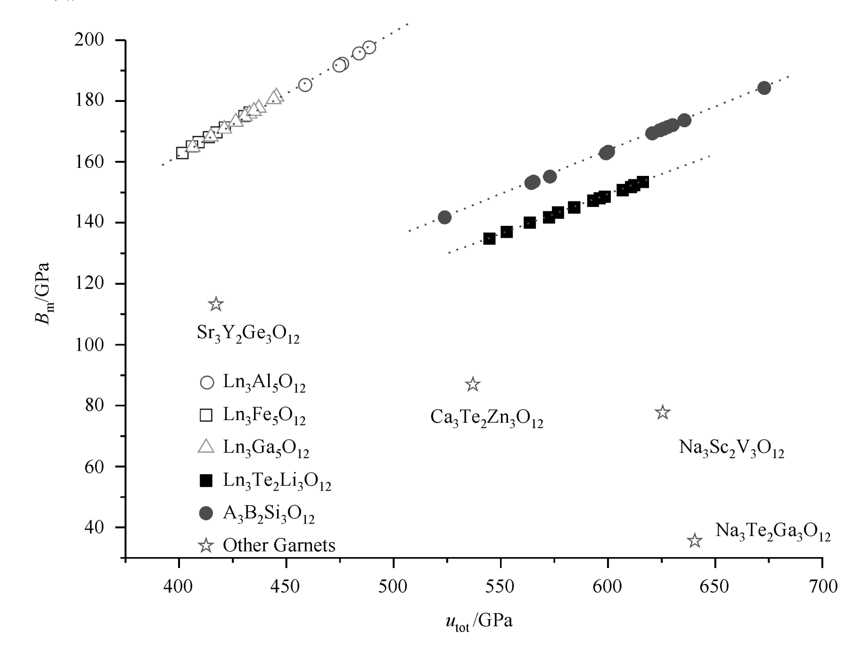


图 5.9　各个晶体的晶格能密度和体模量的关系

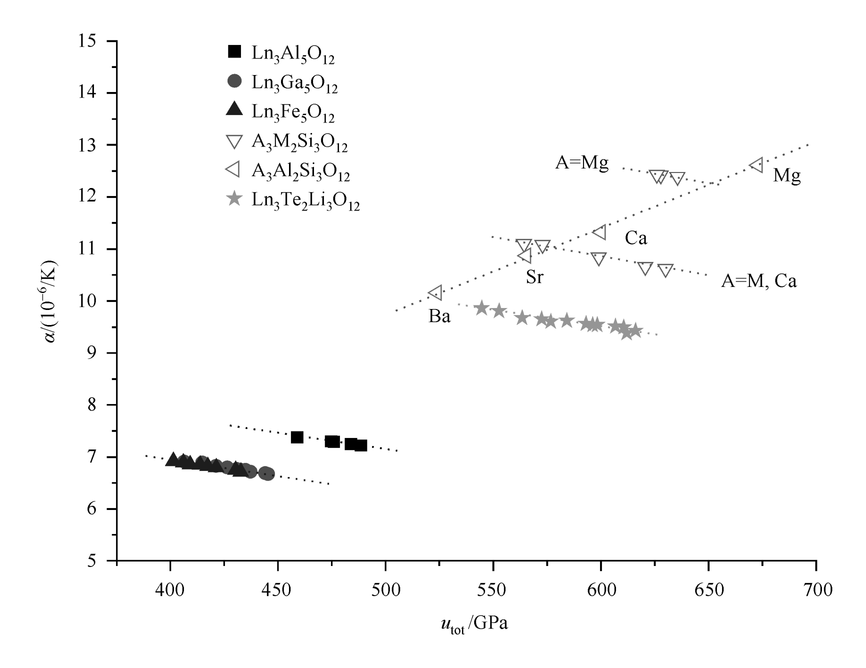


图 5.10　各个晶体的晶格能密度和线性热膨胀系数的关系

参 考 文 献

[1] Bridgman P W. Proc. Am. Acad. Arts Sci., 1923,58:165.

[2] Bridgman P W. Am. J. Sci., 1925,10: 483.

[3] Bridgman P W. The Physics of High Pressure. London: Bell & Sons, 1931.

[4] Bridgeman P W. Proc. Ann. Acad. Arts Sci., 1932,67:345.

[5] Bridgeman P W. Proc. Am. Acad. Arts Sci., 1945, 76: 9-24.

[6] Vaidya S N, Kennedy G C. J. Phys. Chem. Solids., 1971,32: 951.

[7] Vaidya S N, Kennedy G C. J. Chem. Phys., 1971, 55:987.

[8] Montalvo R A, Langer D W. J. Appl. Phys., 1970, 41:4101.

[9] Cline C F, Dunegan H L, Henderson G. W. J. Appl. Phys., 1967, 38:1944.

[10] Cline C F, Stephens D R. J. Appl. Phys., 1965, 36:2869.

[11] Farley J M, Saunders G A. Solid State Commun., 1971, 9:965.

[12] Farley J M, Saunders G A, Chung D Y. Journal of Physics C: Solid State Physics,1973, 6: 2010.

[13] Farley J M, Saunders G A, Chung D Y. Journal of Physics C: Solid State Physics.,1975, 8: 780.

[14] Schaefer C, Bergmann L. Die Naturwissenschaften, 1934, 22:685.

[15] Krishnan R S. Proc. Indian Acad. Sci., 1955, A41:91.

[16] Ramachandran G N, Wooster W A. Nature, 1949, 164:839.

[17] Ramachandran G N, Wooster W. A. Acta. Crystallogr., 1951, 4:335.

[18] Voigt W. Lehrburch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner, 1928.

[19] Reuss A. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1929, 9: 49.

[20] Hill R. Proceeding of the Physical Society, 1952, A65: 349.
[21] Watt J P, Peselnick L. J. Appl. Phys., 1980, 51: 1525.
[22] Watt J P. J. Appl. Phys., 1979, 50:6290.
[23] Watt J P. J. Appl. Phys., 1980, 51:1520.
[24] Murnaghan F D. Am. J. Math., 1937, 49:235.
[25] Murnaghan F D. Finite Deformation of an Elastic Solid. New York: Wiley, 1951.
[26] Knopoff L. Phys. Rev., 1965, 138:1445.
[27] Birch F. J. Appl. Phys., 1937, 8: 129.
[28] Birch F. J. Appl. Phys., 1938, 9: 279.
[29] Birch F. Bulletin of the Seismological Society of America, 1939, 29: 463.
[30] Birch F. Phys. Rev., 1947, 71: 809.
[31] Birch F. J. Geophys. Res., 1952, 57:227.
[32] Birch F. J. Geophys. Res., 1978, 83: 1257.
[33] Poirier J P, Tarantola A. Earth. Planet. Int., 1998, 109: 1.
[34] Partington J R. An Advanced Treatise on Physical Chemistry. London: Longmans, 1957.
[35] Stacey F D. Physics. Earth and Planetary Interiors., 2001, 128:179.
[36] Born M. J. Chem. Phys., 1939, 7: 591.
[37] Stacey F D, Brennan B J, Irvine R D. Geophysical Surveys, 1981, 4: 189.
[38] Bardeen J. J. Chem. Phys., 1938, 6: 372.
[39] Slater J C. Introduction to Chemical Physics. New York: McGraw-Hill, 1939.
[40] Rydberg R. Z. Phys., 1932, 73:376.
[41] Davydov B I. Izv. Akad. Nauk (SSSR), Ser. Gheofiz., 1956, 12:1411.
[42] Pack D C, Evans W M, James H J. Proceedings of the Physical Society,1948, 60:1.
[43] Davis L A, Gordon R B. J. Chem. Phys., 1967, 46:2650.
[44] Grover R, Getting I C, Kennedy G C. Phys. Rev. B, 1973, 7:567.
[45] Brennan B J, Stacey F D. J. Geophys. Res., 1979, 84:5535.
[46] Dodson B W. Phys. Rev. B, 1987, 35:2619.
[47] Holzapfel W B. Molecular Solids Under Pressure. North-Holland Amsterdam, 1990.
[48] Holzapfel W B. Europhys. Lett., 1991, 16:67.
[49] Holzapfel W B. Rep. Prog. Phys., 1996, 59: 29.
[50] Parsafar G, Mason E. A. Phys. Rev. B., 1994, 49: 3049.
[51] Shanker J, Kushwah S S, Kumar P. Physica B., 1997, 239: 337.
[52] Deng X Q, Yan Z T. High Temperatures-High Pressures, 2002, 34: 387.
[53] Kunc K, Loa I, Syassen K. Phys. Rev. B., 2003,68:941071 .
[54] Sirdeshmukh D. B. J. Appl. Phys., 1967, 38: 4083.
[55] Waser J, Pauling L. J. Chem. Phys., 1950, 18: 747.
[56] Yean D H, Riter Jr J R. J. Phys. Chem. Solids, 1971, 32:653.
[57] Szigeti B. Proc. Soc. London Ser. A., 1950, 204:51.
[58] Hazen R M, Prewitt C T. Am. Mineral., 1977, 62: 309.
[59] Hazen R M, Finger L W. J. Geophys. Res., 1979, 84: 6723.
[60] Hazen R M, Finger L W. Am. Mineral., 1979, 64:196.

[61] Hazen R M, Finger L W. J. Phys. Chem. Solids, 1981, 42: 143.

[62] Hazen R M, Finger L W, Mariathasan J W E. J. Phys. Chem. Solids, 1985, 46: 253.

[63] Finger L W, Hazen R M, Hofmeister A M. Phys. Chem. Miner., 1986, 13: 215.

[64] Errandonea D, Pellicer-Porres J, Manjón F J, et al. Phys. Rev. B., 2005, 72: 174106.

[65] Cohen M L. Phys. Rev. B., 1985, 32: 7988.

[66] Phillips J C. Rev. Mod. Phys., 1970, 42: 317.

[67] Schlosser H. J. Phys. Chem. Solids, 1992, 53: 855.

[68] Bosi L. Phys. Stat. Sol. (b), 1993, 175: K47.

[69] Kumar V, Prasad G M, Chandra D. Cryst. Res. Technol., 1996, 31: 501.

[70] Kumar V, Prasad G M, Chetal A. R, et al. J. Phys. Chem. Solids, 1996, 57:503.

[71] Kumar M. Physica B, 2005, 365: 1.

[72] Kumar V, Prasad G M, Chandra D. Phys. Stat. Sol. (b), 1994, 186:K45.

[73] Narain S. Phys. Stat. Sol. (b), 1994, 182:273.

[74] 刘道坦. 复杂无机离子晶体晶格能的研究. 长春:中国科学院长春应用化学研究所硕士学位论文,2003.

[75] Srivastava S K. Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science, 2005, 79:607.

[76] Srivastava S K. Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science,2005, 79: 47.

[77] Srivastava S K. Solid State Sciences, 2006, 8: 573.

[78] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Phys. Rev. B., 1992, 46: 6671.

[79] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 3865.

[80] Perdew J. P, Burke K, Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 891.

[81] Wu Z, Chen X J, Struzhkin V V, Cohen R E. Phys. Rev. B., 2005, 71: 214103.

[82] Šimůnek A, Vackář J. Phys. Rev. B., 2001, 64: 235115.

[83] Stampfl C, Mannstadt W, Asahi R, et al. Phys. Rev. B., 2001, 63: 155106.

[84] Wolf W, Podloucky R, Antretter T, et al. Philosophical Magazine B., 1999, 79: 839.

[85] Grossman J C, Mizel A, Côté M, et al. Phys. Rev. B., 1999, 60: 6343.

[86] Marlo M, Milman V. Phys. Rev. B., 2000, 62:2899.

[87] Shimizu H, Shirai M, Suzuki N. J. Phys. Soc. Jpn., 1997, 66: 3147.

[88] Zhukov V P, Gubanov V A, Jepsen O, et al. J. Phys. Chem. Solids, 1988, 49: 841.

[89] Chen X J, Struzhkin V V, Wu Z, et al, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102: 3198.

[90] Zhang S, Li H, Zhou S, et al. J. Phys. Chem. B., 2007,111:1304.

[91] Stoddart P R, Ngoepe P E, Mjwara P M, et al. J. Appl. Phys., 1993, 73:7298.

[92] Alton W J, Barow A J. J. Appl. Phys., 1967, 32:1172.

[93] Djemia P, Tetard F, Bouamama K, et al. J. Eur. Ceram. Soc., 2007, 27:4719.

[94] Kuklja M M, Pandey R. J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82:2881.

[95] Xu Y N, Ching W Y. Phys. Rev. B., 2000, 61:1817.

[96] Saunders G A, Parker S C, Benbattouche N, et al. Phys. Rev. B., 1992, 46:8756.

[97] Zhang L, Ahsbahs H, et al. Phys. Chem. Miner., 1999, 27: 52.

[98] O'Neill B, Bass J D, Rossman G R, et al. Phys. Chem. Miner., 1991, 17: 617.
[99] Leitner B J, Weidner D J, Liebermann R D. Phys. Earth. Planetary. Interors., 1980, 22: 111.
[100] Vinograd V L, Sluiter M H F. Am. Mineralogst., 2006, 91:1815.
[102] Bass J D. J. Geophys. Res., 1989, 94: 7621.
[103] Isaak D G, Aderson O L, Oda H. Phys. Chem. Miner., 1992, 19:106.
[104] Sato Y, Akaogi M, Akimoto S. J. Geophys. Res., 1978, 83: 335.
[105] Leger J M, Redon A M, Chatau C. Phys. Chem. Minerals., 1990, 17: 161.
[106] Babuska V, Fila J, Kumazava M, et al. Phys. Earth. Planet. Inter., 1978, 16: 157.

第6章　晶体的硬度

硬度是一个测量物理量,尚没有明确的物理定义。晶体的硬度可以定义为晶体对于刻痕的阻止能力,或者晶体阻止塑性畸变的能力。然而,它是一个复杂的很难定义的物理参数,因为它依赖于诸多的物理性质,如晶体的化学键性质,晶体中原子或离子间的距离,离子的化合价,原子的密度以及离子的配位数等。但是,到目前为止,人们对硬度的本质还没有一个确切的认识和论述,以致使硬度的定量研究往往局限于宏观量之间的比较,而未能充分揭示其微观实质,进而建立物质硬度与微观量之间的定量关系。目前,测量硬度这个物理量的方法已经有很多种,这里不做一一介绍,主要介绍两种最常用的硬度量标:一种是工业部门常常使用的莫氏(Mohs)量标;另一种是微观硬度,以及两种最常用的测量硬度的方法:维氏(Vickers)方法和克氏(Knoop)方法。

6.1　晶体硬度的测量方法

6.1.1　莫氏硬度

莫氏硬度是按着晶体间相互刻画的能力排出晶体硬度的次序量标的,从1到10,体现硬度级别的代表性晶体列于表6.1。这种量标是相互比较的结果,缺乏定量性。

表6.1　莫氏硬度的级别和代表性晶体

晶体	H_m(莫氏硬度)	晶体	H_m(莫氏硬度)
云母,滑石(talc)	1	正长石(orthoclase)	6
石膏(gypsum)	2	石英(quartz)	7
方解石(calcite)	3	黄玉,黄晶(topaz)	8
氟石,萤石(fluorite)	4	刚玉,金刚砂(corundum)	9
磷灰石(apatite)	5	金刚石,钻石(diamond)	10

6.1.2　维氏硬度

维氏硬度是利用加载负载后的金刚石角锥在晶体表面压痕,通过测量压痕的尺寸来测量晶体硬度的。维氏方法中使用的金刚石角锥是方形锥,锥的两个面之

间成 136 度角，测量示意图如图 6.1 所示。

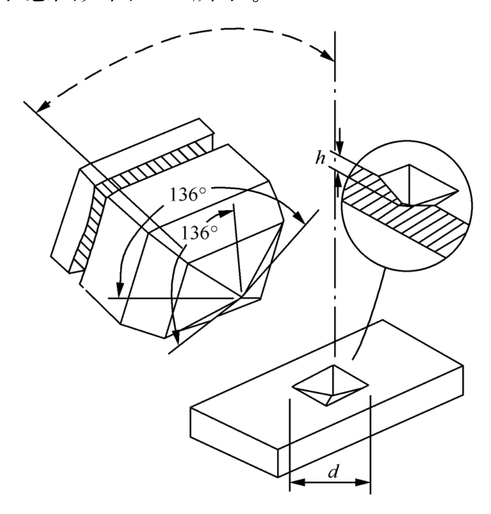


图 6.1　维氏硬度测量方法的示意图

维式硬度的计算公式为

$$H_v = \frac{1.854F}{d^2} \tag{6.1}$$

式中，d 为方形锥压痕两个对角线长的平均值，单位为毫米(mm)；F 为负载，单位为千克力(kgf)，负载一般为 1～100 千克力(kgf)，负载时间为 10～15 秒(s)。

6.1.3　克氏硬度

克氏硬度中使用的金刚石角锥是菱形角锥，锥的两个面之间的夹角一个成 130°，另外一个成 172.5°，该角锥对角线的长短比是 7∶1，测量示意图如图 6.2 所示。

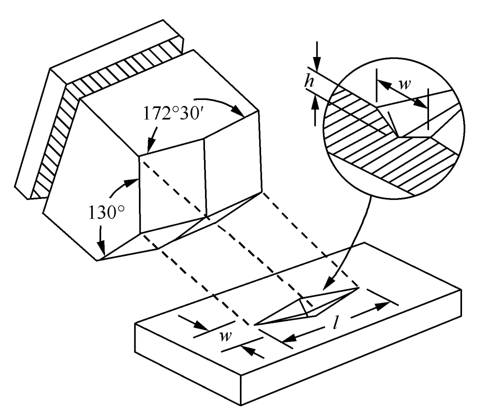


图 6.2　克氏硬度测量方法的示意图

克氏硬度的计算公式为

$$H_k = \frac{14.2F}{l^2} \tag{6.2}$$

式中，F 为负载，单位为千克力(kgf)；l 为长对角线的压痕长度，单位为毫米(mm)。

维氏硬度的测量方法和克氏硬度的测量方法的测量结果并不完全一致。硬度测量还依赖于负载的大小和压痕时间，因此，准确地测量晶体的硬度也不是一件容易的事。我们将目前比较公认的一些晶体的硬度的测试结果列于表 6.2[1,2]，一些工业材料的莫氏硬度和克氏硬度的关系值列于表 6.3 中[3]。

表 6.2　一些晶体的维氏硬度和克氏硬度的测量值

晶体	H_v/GPa	H_k/GPa	晶体	H_v/GPa	H_k/GPa
金刚石	96±5	90	Si	12	14
Ge		8.8	β-SiC	26,34	31
c-BN	63±5	48	BP	33	32
BAs		19	AlN	18	
AlP		9.4	AlAs		5.0
AlSb		4.0	GaN	15.1	
GaP		9.5	GaAs		7.5
GaSb		4.4	InN		9.0
InP		5.4	InAs		3.8
InSb		2.2	TiC	32,28～35	24.7
VC	27.2	29	TiN	18～21,20.6	17.7
VN	15±1,14.2		WC		30,24,18.8
NbC	17.6,19.6	18	NbN	13.7,13.3	
ZrC	25,25.9		ZrN	15.8,17.4	
HfC	26.1		HfN	16.3,19.5	
TaC	24.5		TaN	11,22	
ZnS		1.8	ZnSe		1.4
ZnTe		1.0	BeO	13	12.5
Al_2O_3	20	21	ZrO_2	13	11.6
α-SiO_2	11	8.2	Y_2O_3		7.5
β-Si_3N_4	30±2	21	HfO_2		9.9
RuO_2		20	$ZrSiO_4$	12±1	

表 6.3　一些工业材料的莫氏硬度和克氏硬度的关系值

工业名称	化学式	H_m/GPa	H_k/GPa
石墨	C	1^-	0.12
辉钼矿	MoS_2	1	0.17
铝	Al	2^-	0.25
食盐	NaCl	2	0.30
石膏	$CaSO_4$	2	0.32
银	Ag	2^+	0.60
低碳钢	Fe	2^+	1.23
方解石	$CaCO_3$	3	1.35
铜	Cu	4	1.63
锑化铟	InSb	4^+	2.20
氧化镁	MgO	5^-	3.70
玻璃	Soda lime	6^-	5.30
工具钢	Fe	6^-	7.00
石英	SiO_2	7	8.20
铬	Cr	7	9.35
氧化锆	ZrO_2	8^-	11.60
掺杂碳化钨	WC－Co(8%)	8^-	12.00
氧化铍	BeO	8^-	12.50
硅	Si	8	14.00
氮化钛	TiN	9^-	18.00
刚玉	Al_2O_3	9	21.00
氮化硅	Si_3N_4	9	21.00
碳化钨	WC	9^+	24.00
碳化钛	TiC	9^+	24.70
碳化硅	SiC	9^+	28.80
立方氮化硼	BN	10^-	48.00
金刚石	C	10	90.00

6.2　晶体硬度的计算方法

虽然,硬度没有确切的物理定义,不能从物理学的角度严格地推导出计算方法。但是,人们还是希望找到它与其他物理性质之间的关系,如原子间的距离,原子密度,元素的化合价态,化学键性质和晶体结构等。在很多情况下,人们还希望找出硬度和晶体的压缩率或者体模量,剪切模量之间的关系,然而,至今没有找到准确的定量关系。所以,目前提出的一些关系几乎都是经验关系,是由拟合实验数据得到的,并且这些关系几乎总是适合某类材料,具有一定的局限性。下面介绍硬度计算的研究结果。

6.2.1　Plendel-Gielisse 方法

Plendel 和 Gielisse[4]首先考虑硬度和材料性质的关系，他们研究了 16 种不同结构的 65 种半导体和绝缘体化合物的莫氏硬度 H_m 和单位体积晶格能 U/V_m 的关系(晶格能 U 的单位是千卡/摩尔，V_m 是摩尔体积，单位为 cm^3)，其中大多数化合物属于 $A^N B^{8-N}$型二元化合物。他们发现两者之间具有线性关系，但是晶体必须分为两类：第一类是化合物中至少有一个元素的原子序小于 10，而且两个元素的原子序数都要小于 18；第二类是除上述化合物外的其他化合物。得到如下经验关系

$$\begin{aligned} U/V_m &= 24(H_m - 2.7)\cdots 4 < H_m < 9, \quad \text{第一类} \\ U/V_m &= 48(H_m - 3.3)\cdots 4 < H_m < 9, \quad \text{第二类} \\ U/V_m &= 16(H_m - 2.0)\cdots H_m < 4 \end{aligned} \tag{6.3}$$

后来，人们在相当一段时期内发现硬度和体模量之间存在某些关系，于是开展了硬度和体模量之间关系的大量研究工作。因为晶体的体模量已有计算方法和计算程序，如果找到它们的关系，硬度就能够通过模量的计算得到。但是，至今，人们没有找到它们之间的定量关系。人们也研究了硬度和剪切模量的关系，也没有得到结果。一些晶体的硬度，体模量和剪切模量列于表 6.4，并且作出它们之间的关系图(图 6.3 和图 6.4)[5]。

表 6.4　一些晶体的硬度 H_v，体模量 B_m^0 和剪切模量 G_0(实验值)

晶体	H_v /GPa	B_m^0 /GPa	G_0 /GPa
金刚石	96	443	535
c-BN	63,48	367	445
B_2O	35	228	204
SiO_2	33	305	220
BP	33	169	174
B_4C	30	247	171
TiC	29	241	188
SiC	28	226	196
ZrC	27	223	166
Al_2O_3	22	246	162
Si_3N_4	21	249	123
$MgSiO_3$	18	256	177
TiC	18	217	118
HfN	17	422	141
VN	15	268	159
NbN	14	315	156
GaN	12	210	120
$ZrSiO_4$	12	227	109

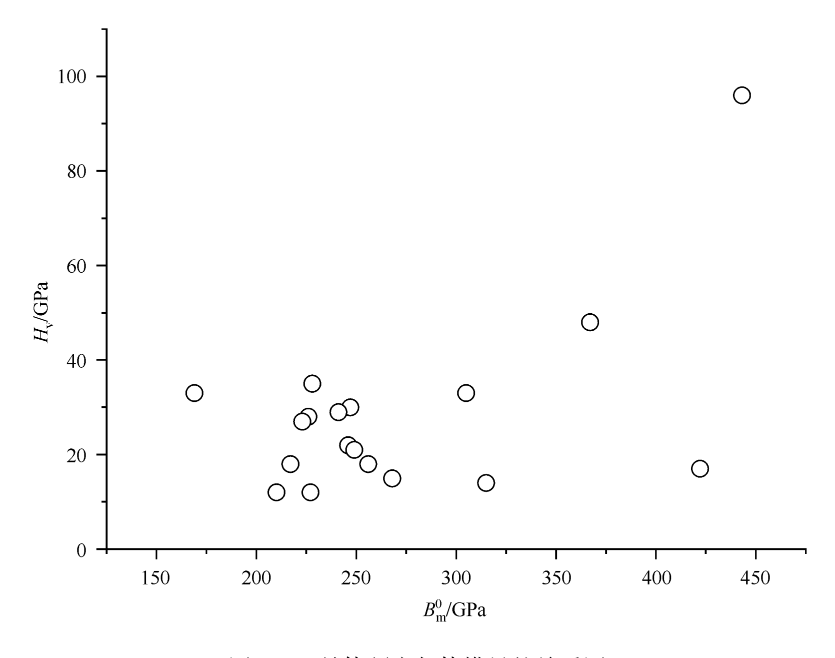


图 6.3　晶体硬度与体模量的关系图

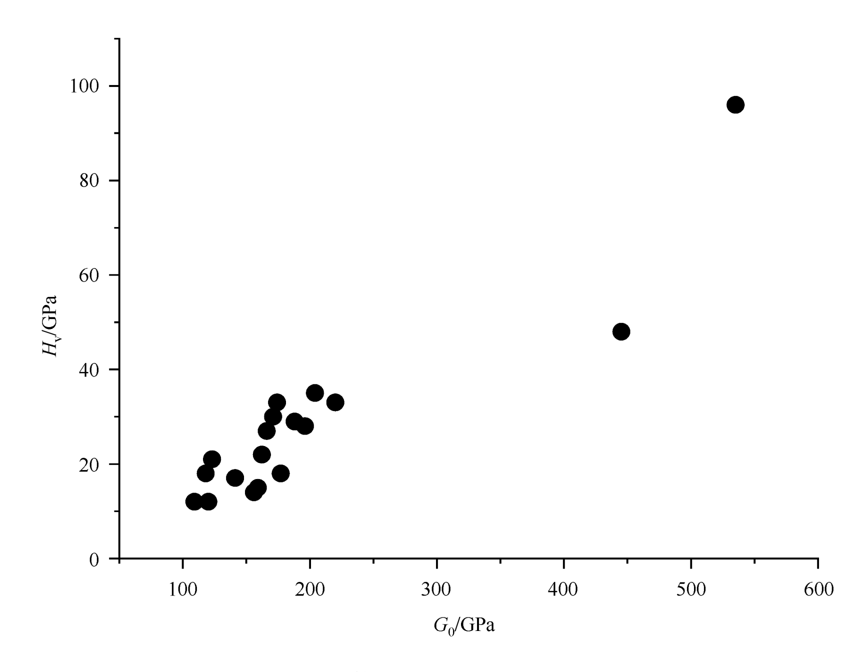


图 6.4　晶体硬度与剪切模量的关系图

从图 6.3 和图 6.4 中可以发现,晶体硬度与体模量,晶体硬度与剪切模量并没

有明显的关系,两个相比较,后者似乎比前者要好一些,所以,有人认为剪切模量更能表征硬度,然而,晶体硬度与剪切模量没有定量关系。尽管如此,相应于较硬材料,较高的体模量和剪切模量一般情况下可以有效地表征硬度,所以,很多研究超硬材料的人们仍然从研究材料的体模量和剪切模量出发判断超硬材料的性质。

近些年来,希望从晶体结构、晶体组成以及构成晶体的微观物理参数出发来计算晶体微观硬度的研究者逐渐增多,他们先后提出化学键密度、键长和化学键性质与硬度的关系[1,6,7],化学键键强度和硬度的关系以及电负性和硬度的关系等[2,8],得到一些由晶体结构和微观参数计算硬度的经验公式。这些公式对于简单晶体可以得到合理的结果,但是,不同方法的结果之间也存在一定的差别。由于硬度的本质还没有一个确切的认识和论述,所以,各种计算方法都有一定局限性。

6.2.2 晶体硬度计算的化学键方法

高发明等认为晶体的硬度也应该像其他宏观量一样,由晶体本身的微观特性决定,即由晶体的组成、结构和化学键性质决定。基于这种认识,通过对一些晶体的比较研究,对于共价性是百分之百的化学键形成的晶体,他们给出晶体化学键参数与维氏硬度之间的定量关系[1]

$$H_v(\mathrm{GPa}) = AN_a E_g \tag{6.4}$$

式中, H_v 为维氏硬度; N_a 为单位面积的化学键数目; E_g 为化学键的导带与价带间的平均能量间隙; A 为常数。对于只有一种化学键类型构成的晶体

$$N_a = (N_b)^{2/3} = (N_e/n_e)^{2/3} \tag{6.5}$$

式中, N_b 为晶体的化学键密度; n_e 为一个化学键的电荷; N_e 为价电子密度。由于完全由共价化学键形成的晶体的离子性等于零,因此, $E_g = E_h$。所以,硬度的表达式可以写成如下形式

$$H_v(\mathrm{GPa}) = AN_a E_h \tag{6.6}$$

实际上,大多数晶体的化学键的共价性并不是百分之百,对于含有部分离子性的晶体需要引入一个与离子性相关的校正因子。校正因子和常数 A 已经通过实验结果拟合求得, $A = 14$, 校正因子是 $\exp(-1.191 f_i)$,其中, f_i 为化学键的离子性。晶体硬度的表达式可以表示为如下形式

$$H_v(\mathrm{GPa}) = 14 N_a E_h \exp(-1.191 f_i) = \frac{556 N_a \exp(-1.191 f_i)}{d^{2.5}} \tag{6.7}$$

对于完全共价晶体, $n_e = 2$,则由式(6.5)得

$$H_v(\mathrm{GPa}) = 350 \frac{N_e^{2/3} \exp(-1.191 f_i)}{d^{2.5}} \tag{6.8}$$

式中, d 为化学键键长。利用式(6.6)～式(6.8)计算一些晶体的硬度及实验测量结果(包括维氏硬度和克氏硬度两种实验值)列于表 6.5。比较表中结果我们可以

看出，计算结果和实验结果是吻合的。但是，对于 α-SiO_2 晶体，我们发现计算值和实验值差别较大。因为这种晶体结构是由 SiO_4 四面体单元靠顶角连接形成的，在压力下很容易产生转动和滑移；该模型不适用于这类晶体，而适用于在压力下化学键断裂的晶体类型。

表 6.5　晶体的化学键参数和硬度

晶体	N_a	d/Å	E_h/eV	E_g/eV	f_i	H_{vcal}/Gpa	H_{vexp}/Gpa	H_{kexp}/Gpa
金刚石	0.499	1.554	13.2	13.2	0	93.6	96	90
Si	0.215	2.235	4.7	4.7	0	13.6	12	14
Ge	0.198	2.449	4.2		0	11.7	—	—
BP	0.308	1.966	7.3	7.4	0.006	31.2	33	32
c-BN	0.486	1.568	12.9	15.0	0.256	64.5	66,63	48
β-Si_3N_4	0.363	1.734	10.0	13.0	0.400	30.3	30	21
AlN	0.332	1.901	8.0	10.7	0.449	21.7	18	—
GaN	0.315	1.946	7.5	10.6	0.500	18.1	15.1	—
InN	0.256	2.16	5.8	8.9	0.578	10.4	—	—
β-SiC	0.334	1.887	8.1	9.0	0.177	30.1	34,26	—
WC	0.386	2.197	5.0	6.0	0.14	26.4	—	30,24
超石英	0.490	1.770	9.5	14.5	0.57	30.6	33	—
Al_2O_3	0.461	1.900	8.0	17.7	0.796	20.6	20	21
RuO_2	0.495	1.990	7.1	12.7	0.687	20.6	—	20
SnO	0.399	2.010	6.9	14.8	0.78	13.8	—	—
BeO	0.163	1.648	10.8	17.1	0.602	12.7	13	12.5
ZrO_2	0.396	2.200	5.5	15.4	0.870	10.8	13	11.6
α-SiO_2	0.356	1.609	12.1	18.5	0.570	30.6	11	8.2
HfO_2	0.385	2.215	5.4	14.1	0.850	9.8	—	9.9
Y_2O_3	0.296	2.284	5.0	12.7	0.843	7.7	—	7.5
AlP	0.214	2.365	4.6	5.5	0.307	9.6	—	9.4
AlAs	0.198	2.442	4.3	5.0	0.274	8.5	—	5.0
AlSb	0.169	2.646	3.5	3.8	0.426	4.9	—	4.0
GaP	0.214	2.359	4.6	5.9	0.374	8.9	—	9.5
GaAs	0.198	2.456	4.2	5.1	0.310	8.0	—	7.5
GaSb	0.171	2.650	3.5	4.0	0.261	6.0	—	4.4
InP	0.184	2.542	3.9	5.1	0.421	6.0	—	5.4
InAs	0.173	2.619	3.6	4.5	0.357	5.7	—	3.8
InSb	0.151	2.806	3.0	3.7	0.321	4.3	—	2.2

对于复杂晶体,他们利用复杂晶体化学键的介电理论[6],将复杂晶体的分子式分解为各种类型的键子式的线性组合,每类键子式的硬度可利用上面方法计算,晶体的硬度是所有化学键硬度的几何平均,即

$$H_v(\mathrm{GPa}) = \left[\prod^{\mu}(H_v^{\mu})^{n^{\mu}}\right]^{1/\sum n^{\mu}} \tag{6.9}$$

其中

$$H_v^{\mu} = 350\,\frac{(N_e^{\mu})^{2/3}\exp(-1.191 f_i^{\mu})}{(d^{\mu})^{2.5}} \tag{6.10}$$

式中,H_v^{μ} 为第 μ 类化学键的硬度;n^{μ} 为第 μ 类化学键的数目。我们以 β-BC_2N 为例说明复杂晶体硬度的计算方法。这个晶体具有立方对称性,根据结构数据,求得它的键子式方程为

$$\begin{aligned}\beta\text{-}BC_2N &= BC(1)C(2)N\\ &= B_{1/2}N_{1/2} + B_{1/2}C(2)_{1/2} + C(1)_{1/2}C(2)_{1/2} + C(1)_{1/2}N_{1/2}\end{aligned}$$

化学键参数和硬度的计算结果列于表 6.6,我们发现计算结果和测量结果相当一致。这表明这种方法可以预测新材料的硬度。

表 6.6　β-BC_2N 晶体的化学键参数和硬度

键型	d^{μ}/Å	N_e^{μ} /(10^{24}/cm^3)	E_h^{μ}/eV	E_g^{μ}/eV	f_i^{μ}	H_v^{μ}	H_{vcal}	H_{vexp}
B-N	1.526	0.680	13.2	15.0	0.227	66.9	78	76
B-C(2)	1.573	0.498	12.9	12.9	0.000	70.7		
C(1)-C(2)	1.515	0.930	14.2	14.2	0.000	118.1		
C(1)-N	1.564	0.679	13.1	14.9	0.228	66.5		

对于更加复杂的晶体的硬度同样可以作类似处理。例如,$LnMgAl_{11}O_{19}$ 和 $YBa_2Cu_3O_7$ 晶体,根据晶体结构,可以分别得到它们的键子式方程,如下所示。

$$\begin{aligned}LaMgAl_{11}O_{19} &= La(M)Al(1)Al(2)Al(3)_2Al(4)_6Al(5)_2O(1)_2O(2)_2O(3)_3O(4)_6O(5)_6\\ &= La_{1/2}O(3)_{6/5} + La_{1/2}O(5)_{3/2} + Al(1)O(4)_{3/2} + Al(2)_{2/5}O(1)_{1/2}\\ &\quad + Al(2)_{3/5}O(3)_{3/5} + Al(3)_{1/2}O(2)_{1/2} + Al(3)_{3/2}O(4)_{3/2}Al(4)O(1)_{3/2}\\ &\quad + Al(4)O(2)_{3/2} + Al(4)_2O(4)_3 + Al(4)_2O(5)_3 + Al(5)O(3)_{6/5}\\ &\quad + Al(5)O(5)_{6/5}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}YBa_2Cu_3O_{6+\delta} &= YBa_2Cu(1)Cu(2)_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)_{\delta}\\ &= Ba_{8/(8+2\delta)}O(1)_{4/3} + Ba_{4/(8+2\delta)}O(2)_{2/3} + Ba_{4/(8+2\delta)}O(3)_{4/3}\\ &\quad + Ba_{4\delta/(8+2\delta)}O(4)_{2\delta/3} + Y_{1/2}O(2)_{2/3} + Y_{1/2}O(3)_{2/3}\\ &\quad + Cu(1)_{\delta/(1+\delta)}O(4)_{\delta/3} + Cu(1)_{1/(1+\delta)}O(1)_{1/3}\\ &\quad + Cu(2)_{2/5}O(1)_{1/3} + Cu(2)_{4/5}O(2)_{2/3} + Cu(2)_{4/5}O(3)_{2/3}\end{aligned}$$

利用类似方法同样能够求出晶体的硬度。具体结果列于表 6.7 和表 6.8,从表中

结果我们可以发现计算值和实验值之间符合得也相当好。

表 6.7 $LnMgAl_{11}O_{19}$ 晶体的化学键参数和硬度

键型	d^{μ}/Å	N_e^{μ} /(10^{24}/cm^3)	E_h^{μ}/eV	C^{μ}/eV	f_c^{μ}	H_v^{μ}/GP	H_{vca}/GP	H_{vexp}/GP
La-O(3)	2.810	0.108	3.07	21.09	0.021	1.91		
La-O(5)	2.676	0.125	3.46	17.04	0.040	2.43		
Al(1)-O(4)	1.881	0.721	8.29	18.09	0.174	21.99		
Al(2)-O(1)	2.191	0.913	5.68	13.27	0.155	17.24		
Al(2)-O(3)	1.767	0.580	9.69	14.59	0.306	26.60		
Mg-O(2)	1.960	0.510	7.49	6.42	0.576	33.12		
Al(3)-O(2)	1.780	1.021	9.51	10.55	0.448	33.12		
Mg-O(4)	1.929	0.713	7.79	8.23	0.473	39.21	15.5	16.2
Al(3)-O(4)	1.749	1.436	9.93	12.97	0.370	39.21		
Al(4)-O(1)	1.870	0.489	8.42	14.30	0.257	19.04		
Al(4)-O(2)	1.951	0.646	7.58	16.67	0.171	18.61		
Al(4)-O(4)	1.973	0.521	7.37	14.59	0.203	16.20		
Al(4)-O(5)	1.841	1.026	8.75	22.46	0.132	27.91		
Al(5)-O(3)	1.974	0.728	7.36	22.91	0.093	17.83		
Al(5)-O(5)	1.867	0.615	8.45	16.46	0.209	20.99		

表 6.8 $YBa_2Cu_3O_7$ 晶体的化学键参数和硬度

键型	d^{μ}/Å	N_e^{μ} /(10^{24}/cm^3)	E_h^{μ}/eV	E_g^{μ}/eV	f_i^{μ}	H_v^{μ}	H_{vcal}	H_{vexp}
BaO(1)	2.741	0.128	3.26	16.23	0.961	2.32	6.3	6.0
BaO(2)	2.984	0.150	2.64	16.43	0.975	2.06		
BaO(3)	2.959	0.153	2.70	16.77	0.975	2.11		
BaO(4)	2.876	0.111	2.89	14.49	0.962	1.83		
YO(2)	2.409	0.426	4.49	22.87	0.963	6.96		
YO(3)	2.385	0.438	4.60	23.42	0.963	7.26		
Cu(1)O(4)	1.942	1.444	7.66	8.05	0.525	57.86		
Cu(1)O(1)	1.846	2.100	8.69	11.77	0.642	40.93		
Cu(2)O(1)	2.298	0.653	5.05	9.38	0.775	13.25		
Cu(2)O(2)	1.929	0.828	7.79	12.03	0.704	26.02		
Cu(2)O(3)	1.961	0.789	7.48	11.49	0.702	24.38		

6.2.3　硬度计算的键强度方法

Simunek 和 Vackr 引入化学键强度的概念[2]。如果晶体中第 i 个原子和第 j 个原子成键，则化学键强度为

$$S_{ij} = \sqrt{e_i e_j}/(d_{ij} n_{ij}) \tag{6.11}$$

式中

$$e_i = \frac{Z_i}{R_i}$$

式中，Z_i 为第 i 个原子的价电子数；R_i 为半径，在这个半径所形成的球中，精确包含价电子电荷 Z_i；d_{ij} 为第 i 个原子和第 j 个原子间的距离；n_{ij} 为第 i 个原子和第 j 个原子间化学键的数目。他们认为晶体的硬度正比于化学键强度，对于简单晶体有

$$H = (C/\Omega)\sqrt{e_i e_j}/(d_{ij} n_{ij}) \tag{6.12}$$

式中，C 为比例常数，$C = 1500$；Ω 为两个原子的体积，单位为 $Å^3$。如果化学键上两个原子的位能 e_i 和 e_j 不一样，则会明显增加化学键的破裂，需引入一个指数偏差因子 $\exp(-\sigma f_e)$，

$$f_e = \left[\frac{e_i - e_j}{e_i + e_j}\right]^2 = 1 - [2\sqrt{(e_i e_j)}/(e_i + e_j)]^2 \tag{6.13}$$

对于不同原子构成的二元晶体，其硬度表达式为

$$H = (C/\Omega)\sqrt{e_i e_j}/(d_{ij} n_{ij})e^{-\sigma f_e} \tag{6.14}$$

式中，σ 近似为常数，$\sigma = 4$，公式中的其他量可以用从头计算法得到。

对于复杂晶体，晶体硬度的计算公式为

$$H = \frac{C}{\Omega} n \left[\prod_{i,j=1}^{n} N_{ij} S_{ij}\right]^{1/n} e^{-\sigma f_e} \tag{6.15}$$

其中

$$f_e = 1 - \left[k\left(\prod_{i=1}^{k} e_i\right)^{1/k} \Big/ \sum_{i=1}^{k} e_i\right]^2 \tag{6.16}$$

式中，n 为晶体中化学键的种类数；N_{ij} 为一个原胞中每类阳离子的数目；k 为晶体中原子的种类数。

对于简单晶体，利用这种方法计算的硬度结果列于表 6.9，并与实验测量值和化学键方法[1]的计算值相比较。可以看到对于简单晶体，这种方法的计算结果虽然与其他方法的计算结果不是很一致，但是，还是比较符合的。

表 6.9 一些简单晶体的硬度的计算值

晶体	d_{ij}（计算）	e_i	e_j	f_e	H_{cai} /GPa	d_{ij}（理论）	H_{cai} /GPa[1]	H_{exp} /GPa
金刚石	1.527	4.121	4.121	0.000	95.4	1.544	93.6	96.0
Si	2.323	2.712	2.712	0.000	11.3	2.351	13.6	11.3
Ge	2.418	2.631	2.631	0.000	9.7	2.449	11.7	8.8
SiC	1.887	2.941	3.910	0.020	31.1	1.887	30.3	31.0
BN	1.542	2.937	5.290	0.082	63.2	1.568	64.5	63.1
BP	1.938	2.737	3.663	0.021	26.0	1.966	31.2	33.0
BAs	2.052	2.632	3.433	0.017	19.9	2.052	26.0	19.0
AlN	1.884	2.175	5.034	0.157	17.6	1.901	21.7	18.0
GaN	1.950	2.394	4.922	0.119	18.5	1.946	18.1	15.1
GaP	2.327	2.032	3.434	0.066	8.7	2.359	8.9	9.5
AlP	2.353	1.967	3.476	0.077	7.9	2.365	9.6	9.4
InN	2.151	1.853	4.700	0.189	8.2	2.160	10.4	9.0
GaAs	2.422	1.987	3.251	0.058	7.4	2.456	8.0	7.5
InP	2.534	1.778	3.350	0.094	5.1	2.542	6.0	5.4
AlAs	2.438	1.930	3.299	0.069	6.8	2.442	8.5	5.0
GaSb	2.610	1.953	2.871	0.036	5.6	2.650	6.0	4.5
AlSb	2.651	1.874	2.891	0.046	4.9	2.646	4.9	4.0
InAs	2.615	1.749	3.193	0.085	4.5	2.619	5.7	3.8
InSb	2.790	1.720	2.825	0.059	3.6	2.806	4.3	2.2
ZnS	2.334	1.192	4.189	0.310	2.7	2.347	6.8	1.8
ZnSe	2.436	1.221	3.890	0.273	2.6	2.454	5.5	1.4
ZnTe	2.620	1.253	3.440	0.217	2.3	2.637	4.1	1.0
WC	2.194	3.971	3.764	0.001	21.5	2.197	26.4	18.8
NaCl	2.740	0.604	4.598	0.589	0.4	2.820	2.7	0.3
KCl	3.080	0.546	4.135	0.588	0.2	3.147	1.6	0.2

6.2.4 硬度计算的电负性方法

Li 等研究了晶体硬度和组成晶体的原子的电负性之间的关系，给出利用电负性计算晶体硬度的方法[8]。对于任何一个共价键 a—b，他们定义共价键的电负性

如下

$$\chi_{ab} = \sqrt{\frac{\chi_a}{M_a}\frac{\chi_b}{M_b}} \tag{6.17}$$

式中，χ_a，χ_b 分别为 a 和 b 原子的电负性；M_a，M_b 分别为 a 和 b 原子的配位数。对于理想单晶，假设化学键的硬度与电负性成正比，并可写为如下形式

$$H = pN_v \chi_{ab} + q \tag{6.18}$$

式中，p，q 为常数，对照晶体硬度的实验值(克氏硬度量标)，分别拟合出它们的值为 $p=423.8$，$q=-3.4$；N_v 为晶体的化学键密度。若形成化学键的两个原子的电负性是不相等的，则化学键的硬度要增加一个校正因子 $\exp(-\delta f_i)$，其中，δ 为一个常数，f_i 为一个新定义的离子性，具体形式为

$$f_i = \frac{|\chi_a - \chi_b|}{4\sqrt{\chi_a \chi_b}} \tag{6.19}$$

结合一些晶体硬度的实验值拟合 δ 常数，得到 $\delta=2.7$，于是，硬度可以表为

$$H_k = 423.8 N_v \chi_{ab} e^{-2.7 f_i} - 3.4 \tag{6.20}$$

对于多种化学键的复杂晶体，类比文献[1]，[2]的方法，得到

$$H_k = \frac{423.8}{V} n\left[\prod_{a,b=1}^{\mu} N_{ab} \chi_{ab} e^{-2.7 f_i}\right]^{1/n} - 3.4 \tag{6.21}$$

式中，n 为晶体中化学键的类型数；V 为晶胞体积。

6.2.5　晶体硬度计算的晶格能密度方法

事实上，晶体的硬度是晶体能量密度的表征量，这个物理量既包含晶体的集体行为，也包含晶体的本征行为。因此，能量密度应该是晶体硬度的定量指示器。晶体能量中最主要的部分是晶体的晶格能，很多研究表明，它基本上决定晶体的力学性质和硬度。在 Mohs 硬度标量中 Plendel 和 Gielisse[4] 已经建立了晶格能密度和硬度的经验关系。本节将研究晶格能密度和微观硬度之间的关系。首先将一些已知晶体硬度实验值的简单晶体的晶格能和晶格能密度的计算结果列于表 6.10，再研究晶格能密度的计算值与晶体硬度实验值之间的关系(图 6.5)，最后发现它们之间可以拟合为如下关系

$$H = a + bu + cu^2 \tag{6.22}$$

式中，a，b 和 c 都为常数，其值分别为 $a=-0.3527$，$b=0.02098$，$c=1.1249\times10^{-5}$。使用式(6.22)重新计算了各个晶体的硬度，所得的结果也列于表 6.10。我们可以发现所得的计算结果比其他方法所得的结果更接近实验测量值。计算结果和实验结果表现出非常好的关联关系(图 6.6)。

表 6.10　一些晶体的晶格能，晶格能密度和硬度

晶体	U /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u /GPa	H_{calc} /GPa	H_{expt} /GPa	H_{ref} /GPa
C(金刚石)	14727	11.34	2155.8	97.1	96	93.6[1],95.4[2]
Si	10746	40.4	442.5	11.1	12,14	13.6[1],11.3[2]
Ge	10418	45.26	382.1	9.3	8.8	11.7[1],9.7[2]
β-SiC	13493	20.7	1082	35.5	34	30.3[1],31.1[2]
c-BN	9553	11.81	1345	48.2	48,63	64.5[1],63.2[2]
β-Si_3N_4	42191	72.8	962	30.2	30±2	30.3[1]
AlN	8618	20.86	685.9	19.3	18	21.7[1],17.6[2]
AlP	7213	40.5	295.6	6.8	9.4	9.6[1],7.9[2]
AlAs	7083	44.38	270	6.1	5.0	8.5[1],6.8[2]
AlSb	6635	57.72	191	4.1	4.0	4.9[1],4.9[2]
GaN	8407	22.62	617	16.9	15.1	18.1[1],18.5[2]
GaP	7134	40.48	293	6.8	9.5	8.9[1],8.7[2]
GaAs	6916	45.18	254	6.1	7.5	8.0[1],7.4[2]
GaSb	6446	57.25	187	4.5	4.4	6.0[1],5.6[2]
InN	7879	30.77	425	10.8		10.4[1],8.2[2]
InP	6852	51.26	221.9	4.9	5.4	6.0[1],5.1[2]
InAs	6628	54.98	200.1	4.3	3.8	5.7[1],4.5[2]
InSb	6238	67.97	152.4	3.1	2.2	4.3[1],3.6[2]
BeO	4603	13.8	516.5	13.7	13,12.5	12.7[1]
Y_2O_3	12684	74.6	282.8	6.6	7.5	7.7[1]
Al_2O_3	15740	42.56	614	17.0	21,20	20.6[1]
SnO_2	11807	35.69	549.3	14.8		13.8[1]
ZrO_2	10612	33.71	522.6	13.9	13,11.6	10.8[1]
NaCl	788	44.4	29.5	0.2	0.3	0.4[2]
KCl	715	61.9	19.2	0.1	0.2	0.2[2]
ZnS	3544	39.6	148.7	3.0	1.8	2.7[2]
ZnSe	3417	45.5	124.6	2.4	1.4	2.6[2]
ZnTe	3225	56.4	94.9	1.7	1	2.3[2]

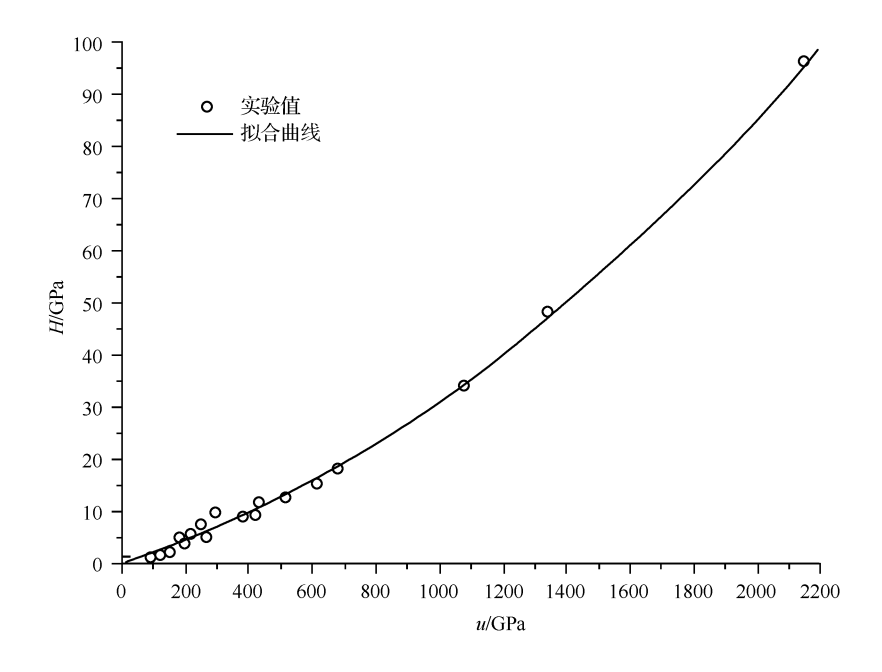


图 6.5　晶体的晶格能密度和硬度的关系图

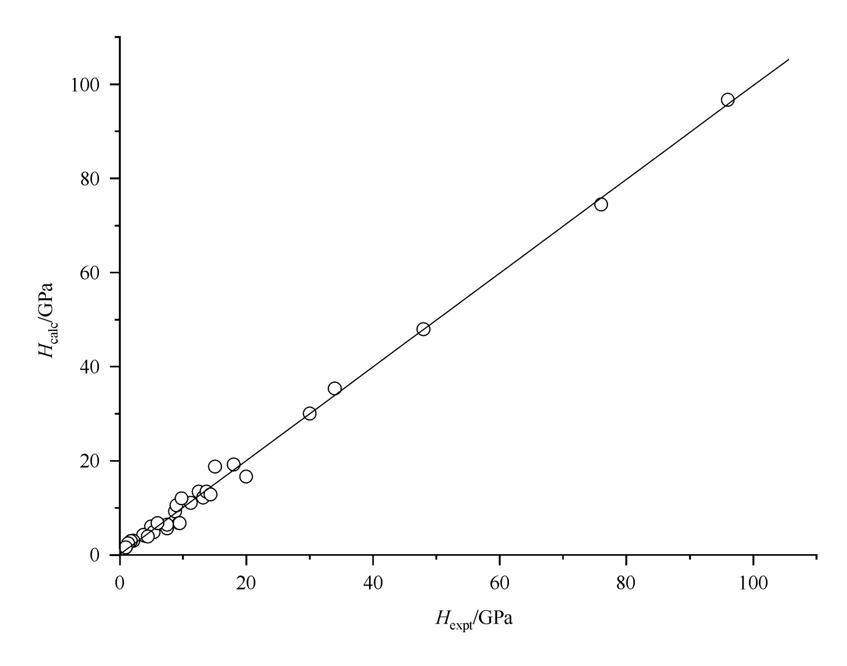


图 6.6　晶体硬度的计算结果和实验结果之间的关联关系图

对于复杂晶体,我们利用复杂晶体化学键的介电理论[6],将它的分子式分解为各种类型的键子式的线性组合,每类键子式的硬度可利用上面方法计算,晶体的硬度是所有化学键硬度的几何平均,即

$$H_v(\mathrm{GPa}) = \left[\prod^{\mu}(H_v^{\mu})^{n^{\mu}}\right]^{1/\sum n^{\mu}} \tag{6.23}$$

其中

$$H_v^{\mu} = a + bu^{\mu} + c(u^{\mu})^2 \tag{6.24}$$

式中,H_v^{μ} 为第 μ 类化学键的硬度;n^{μ} 为第 μ 类化学键的数目。

以后,我们将用这种方法计算和研究各种晶体的硬度性质。

6.3 超 硬 晶 体

材料按硬度的大小程度可以分成五类:超软材料,软材料,正常材料,硬材料和超硬材料(表 6.11)[3]。

表 6.11 材料的硬度分类

类型	克氏硬度/GPa	典型例子
超软材料	<0.32	石墨,食盐,云母,铅
软材料	0.32~2.56	银,铜,方解石,萤石
正常材料	2.56~10.24	氧化镁,玻璃,钢,石英
硬材料	10.24~40.96	WC,SiC,Al_2O_3,Si_3N_4,B_4C
超硬材料	>40.96	立方氮化硼 c-BN,钻石(金刚石)

超硬材料要求其微观硬度在 40GPa 以上,例如,立方氮化硼 c-BN 和钻石(金刚石),它们的硬度分别为 48GPa 和 96GPa。在材料科学研究中,超硬材料的发现和合成一直是个热门课题,通过大量的理论和实验研究工作,人们把目光集中在元素周期表中离碳元素较近的元素上,特别是由 B,C,N 三个元素形成的化合物。由于超硬晶体的合成是十分困难的,晶体的硬度尚没有很好的计算方法,人们在理论上对晶体进行结构优化,并计算体模量来估算超硬晶体的前景。下面介绍几种超硬晶体的测量和预测结果。

6.3.1 各种结构的 BC_2N 晶体

最近,Solozhenko 等合成一个新晶体 c-BC_2N,它的硬度测量值约为 76GPa,同时体模量的测量值为 282GPa[9]。后来一些研究者利用密度函数理论对这种晶体进行了结构优化并计算了体模量,所得的结果很不一致,因此,认为合成的晶体可

能是低密度晶体[10]。也有些作者优化出正交晶系的 BC_2N，计算所得的体模量也很大[11]。根据晶体结构，无论是立方晶体还是正交晶体，BC_2N 晶体都包含四种化学键类型，即 C—C，C—N，C—B 和 B—N 键，并且具有相同的键子式方程

$$BC_2N = BC(1)C(2)N = B_{1/2}N_{1/2} + B_{1/2}C(2)_{1/2} + C(1)_{1/2}C(2)_{1/2} + C(1)_{1/2}N_{1/2}$$

我们按照介电化学键理论，计算了各种结构晶体的化学键参数，晶格能，热膨胀系数，体模量和硬度。硬度计算采用化学键方法和晶格能密度方法，分别用 H_{v1} 和 H_{v2} 表示，其结果列于表 6.12。从表 6.12 中结果可以看出这些晶体的硬度为70～80GPa，与实验测量值 76GPa 比较吻合，由化学键方法所得的计算值偏高，由晶格能密度方法所得的计算值偏低。体模量为 400～420GPa，与钻石和 c-BN 混合晶体的理想值 420GPa 比较吻合，也与其他大多数作者的计算结果吻合。

表 6.12　各种 BC_2N 晶体的化学键参数，晶格能，热膨胀系数，体模量和硬度

1. I-BC_2N　$P222_1$(No.17)　$Z=2$，

$a=3.5536$(Å)，$b=3.5986$(Å)，$c=3.5528$(Å)，$\alpha=\beta=\gamma=90$，　$V_m=22.72$(Å^3)

键型	d^μ	f_c^μ	V_b^μ/Å^3	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
B-N	1.565	0.7733	2.9487	4749	1337.2	363.2
C2-N	1.539	0.7033	2.8041	8091	2395.5	496.1
B-C1	1.558	1.0000	2.9093	4563	1302.2	353.9
C1-C2	1.519	1.0000	2.6962	7454	2295.4	475.7

计算结果：

B_m(GPa)=415.5，H_{v1}(GPa)=79.98，H_{v2}(GPa)=72.1，$\alpha(10^{-6}/K)=3.27$

B_m^{ref}(GPa)=459.4[11]

2. II-BC_2N　Pmm2(No.25)　Z=1

$a=2.5280$(Å)，$b=2.5024$(Å)，$c=3.5871$(Å)，$\alpha=\beta=\gamma=90$，　$V_m=22.69$(Å^3)

键型	d^μ	f_c^μ	V_b^μ/Å^3	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
B-N	1.549	0.7751	2.8583	4783	1389.4	376.9
C2-N	1.552	0.7010	2.8749	8046	2323.6	481.5
B-C1	1.569	1.0000	2.9704	4539	1268.7	345.1
C1-C2	1.509	1.0000	2.6425	7491	2353.7	487.6

计算结果：

B_m(GPa)=416.1，H_{v1}(GPa)=80.13，H_{v2}(GPa)=72.2，$\alpha(10^{-6}/K)=3.27$

B_m^{ref}(GPa)=409.0[11]

续表

3. c-BC_2N　$Z=2$

$a=3.570(\text{Å}), b=3.609(\text{Å}), c=3.570(\text{Å}), \alpha=89.5, \beta=\gamma=90, V_m=22.914(\text{Å}^3)$

键型	d^μ	f_c^μ	$V_b^\mu/\text{Å}^3$	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
B-N	1.562	0.7737	2.9316	4755	1346.8	365.7
C2-N	1.555	0.7014	2.8924	8035	2306.6	478.0
B-C1	1.575	1.0000	3.0054	4526	1250.3	340.3
C1-C2	1.514	1.0000	2.6696	7473	2324.1	481.6

计算结果：

B_m(GPa)=409.2，H_{v1}(GPa)=78.52，H_{v2}(GPa)=70.5，$\alpha(10^{-6}/K)=3.29$

B_m^{ref}(GPa)=399.7[10]

4. c-BC_2N　$Z=2$

$a=3.568(\text{Å}), b=3.564(\text{Å}), c=3.613(\text{Å}), \alpha=\beta=\gamma=90, Z=2, V_m=22.9721(\text{Å}^3)$

键型	d^μ	f_c^μ	$V_b^\mu/\text{Å}^3$	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
B-N	1.575	0.7723	3.0055	4728	1306.2	355.0
C2-N	1.540	0.7032	2.8096	8087	2389.9	495.0
B-C1	1.563	1.0000	2.9373	4552	1286.7	349.8
C1-C2	1.526	1.0000	2.7336	7429	2256.2	467.8

计算结果：

B_m(GPa)=409.7，H_{v1}(GPa)=78.63，H_{v2}(GPa)=70.6，$\alpha(10^{-6}/K)=3.29$

B_m^{ref}(GPa)=400.1[10]

6.3.2　各种结构的 C_3N_4 晶体

Teter 和 Hemley 利用第一原理方法，发表了一些 C_3N_4 晶体的可能的结构数据[12]，如，α-C_3N_4($P3_1c$)，β-C_3N_4($P3$)，c-C_3N_4(I43d)，pc-C_3N_4($P42m$)等，并且计算了晶体的体模量，分别为 425GPa，451GPa，496GPa 和 448GPa，这些结果与钻石的体模量相近，有的还超过钻石晶体。因此，C_3N_4 晶体估计是一类超硬晶体。在这些晶体中，C 原子有 4 个 N 原子配位，而 N 原子有 3 个 C 原子配位，根据结构数据和化学键的介电理论，可以写出各种晶体的键子式方程。

对于 α-C_3N_4($P3_1c$)

$$C_3N_4 = C(1)_{3/2}C(2)_{3/2}N(1)_{1/2}N(2)_{1/2}N(3)_{3/2}N(4)_{3/2}$$
$$= C(1)_{3/8}N(2)_{1/2} + C(1)_{3/8}N(3)_{1/2} + C(1)_{3/8}N(3')_{1/2} + C(1)_{3/8}N(4)_{1/2}$$
$$+ C(2)_{3/8}N(1)_{1/2} + C(2)_{3/8}N(3)_{1/2} + C(2)_{3/8}N(4)_{1/2} + C(2)_{3/8}N(4')_{1/2}$$

对于 β-C_3N_4($P3$)

$$C_3N_4 = C(1)_{3/2}C(2)_{3/2}N(1)_{1/2}N(2)_{1/2}N(3)_{3/2}N(4)_{3/2}$$

$$=C(1)_{3/8}N(2)_{1/2}+C(1)_{3/8}N(3)_{1/2}+C(1)_{3/8}N(4)_{1/2}+C(1)_{3/8}N(4')_{1/2}$$
$$+C(2)_{3/8}N(1)_{1/2}+C(2)_{3/8}N(3)_{1/2}+C(2)_{3/8}N(3')_{1/2}+C(2)_{3/8}N(4)_{1/2}$$

对于 pc-C_3N_4 ($P42m$)

$$C_3N_4=C(1)C(2)_2N_4=C(1)N_{4/3}+C(2)_2N_{8/3}$$

我们的计算结果列于表 6.13,硬度计算采用了化学键方法和晶格能密度方法,分别用 H_{v1} 和 H_{v2} 表示。表中计算结果表明这些晶体的体模量为 382～415GPa,没有超过钻石的体模量。晶体的硬度为 77～87GPa,属于超硬晶体,其中,c-C_3N_4 ($I43d$)晶体的硬度和体模量最大。但是,它们的体模量和硬度虽然都比 c-BN 大,却都比钻石小。

表 6.13　各种结构 C_3N_4 晶体的化学键参数、体模量、热膨胀系数和硬度

α-C_3N_4, P3₁C(No. 159), a=6.4665(Å), c=4.7097(Å)　Z=4, V_m=42.64(Å³)

键型	d^μ/Å	f_c^μ	V_b^μ/Å³	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
C1-N2	1.4715	0.7776	3.6920	5920	1775.0	365.8
C1-N3	1.4130	0.7851	3.2689	6088	2061.7	423.4
C1-N3	1.5052	0.7735	3.9515	5827	1632.6	337.2
C1-N4	1.4278	0.7832	3.3727	6044	1983.9	407.8
C2-N1	1.4483	0.7805	3.5201	5985	1882.6	387.3
C2-N3	1.4501	0.7803	3.5099	5980	1889.0	388.7
C2-N4	1.4519	0.7801	3.5464	5975	1865.1	383.9
C2-N4	1.4543	0.7798	3.5640	5965	1853.7	381.6

计算结果:
B_m(GPa)=382.0, H_{v1}(GPa)=72.37, H_{v2}(GPa)=77.9, $\alpha(10^{-6}/K)$=1.97
B_m^{ref}(GPa)=425[12]

β-C_3N_4, P3(No. 143), a=6.4017(Å), c=2.4041(Å), Z=2, V_m=42.66(Å³)

键型	d^μ	f_c^μ	V_b^μ/Å³	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
C1-N2	1.4581	0.7785	3.6152	5958	1824.4	375.7
C1-N3	1.4481	0.7798	3.5413	5986	1871.3	385.2
C1-N4	1.4469	0.7799	3.5325	5990	1877.1	386.3
C1-N4	1.4473	0.7799	3.5355	5989	1875.2	385.9
C2-N1	1.4564	0.7787	3.6026	5963	1832.3	377.3
C2-N3	1.4469	0.7799	3.5325	5990	1877.1	386.3
C2-N3	1.4473	0.7799	3.5355	5989	1875.2	385.9
C2-N4	1.4488	0.7797	3.5465	5984	1860.0	384.5

计算结果:
B_m(GPa)=383.3, H_{v1}(GPa)=72.51, H_{v2}(GPa)=77.7, $\alpha(10^{-6}/K)$=1.96
B_m^{ref}(GPa)=451[12]

续表

Cubic-C_3N_4,I43d(No.220),a=5.3973(Å),Z=4,V_m=39.31(Å^3)						
键型	d^μ	f_c^μ	V_b^μ/Å^3	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
C-N×12	1.4608	0.7894	3.276	47524	2007.7	412.5
计算结果: B_m(GPa)=412.5, H_{v1}(GPa)=76.06, H_{v2}(GPa)=87.1, $\alpha(10^{-6}/K)$=1.99 B_m^{ref}(GPa)=496[12]						

Pseudcubic-C_3N_4,P42m(No.111),a=3.4232(Å),Z=1,V_m=40.11(Å^3)						
键型	d^μ	f_c^μ	V_b^μ/Å^3	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
C1-N×4	1.4736	0.7885	3.345	15744	1954.2	401.8
C2-N×8	1.4732	0.7885	3.342	31495	1956.1	402.2
计算结果: B_m(GPa)=402.0, H_{v1}(GPa)=73.37, H_{v2}(GPa)=83.7, $\alpha(10^{-6}/K)$=2.01 B_m^{ref}(GPa)=448[12]						

6.3.3 $C_{11}N_4$ 晶体

人们在碳氮薄膜网状材料的研究中发现在800℃时可以稳定地存在几种不同碳氮组分的化合物,在类富勒烯结构化合物的研究中发现氮成分在10%~25%时化合物是稳定的,这种组分密切接近于 $C_{11}N_4$ 的化学计量比。Mattesini 等利用密度函数理论找到了两个结构的 $C_{11}N_4$ 晶体,即 α-$C_{11}N_4$,空间群为 $P\bar{4}2m$(No.111)和 β-$C_{11}N_4$,空间群为 $P222$(No.16),给出了晶体结构数据[13],并且计算了晶体的模量,分别为460.5GPa和367.18GPa,它们分别与钻石和 c-BN 大小相近。按照化学键介电理论的计算情况如下:根据结构数据写出各种晶体的键子式方程

$$\alpha\text{-}C_{11}N_4 = C(1)_4C(2)C(3)C(4)_4C(5)N_4$$
$$= C(1)_2C(4)_2 + C(1)_2N_{8/3} + C(2)C(4) + C(3)C(4) + C(5)N_{4/3}$$
$$\beta\text{-}C_{11}N_4 = C(1)_2C(2)C(3)_2C(4)_4C(5)C(6)N_4$$
$$= C(1)C(4) + C(1)N_{4/3} + C(2)N_{4/3} + C(3)C(4) + C(3)N_{4/3}$$
$$+ C(5)C(4) + C(6)C(4)$$

这两种结构的 $C_{11}N_4$ 晶体中都存在着两种类型的化学键,一种是类钻石型的 C-C 键,另一种是 c-C_3N_4 型的 C-N 键,每个分子中 C-C 键和 C-N 键的比例均是16∶12。晶体化学键参数,体模量,热膨胀系数和硬度的计算结果列于表6.14。从表6.14中结果可以看到 $C_{11}N_4$ 晶体的体模量和硬度都比 c-BN 和 c-C_3N_4 晶体大,故 $C_{11}N_4$ 晶体属于超硬材料,但是,仍然比钻石要低些。

表 6.14　两种结构 $C_{11}N_4$ 晶体的化学键参数、体模量、热膨胀系数和硬度

α-$C_{11}N_4$，$P\bar{4}2m$(No.111)，a=3.4454(Å)，b=3.5540(Å)，c=7.2394(Å)，Z=1，V_m = 84.26(Å^3)

键型	d^μ/Å	f_c^μ	V_b^μ/Å^3	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
C(1)-C(4)×8	1.525	1.0000	3.1616	29734.5	1952.2	405.8
C(1)-N×8	1.478	0.8048	2.8805	31345.3	2258.7	462.9
C(2)-C(4)×4	1.540	1.0000	3.2590	14755.0	1879.5	391.0
C(3)-C(4)×4	1.498	1.0000	3.0008	15062.6	2083.8	432.6
C(5)-N×4	1.450	0.8077	2.7210	15882.1	2423.1	495.9

计算结果：

B_m(GPa)=433.2，H_{v1}(GPa)=87.94，H_{v2}(GPa)=93.9，α(10^{-6}/K)=2.51

B_m^{ref}(GPa)=460.59[13]

β-$C_{11}N_4$ $P222$(No.16)，a=3.4454(Å)，b=3.5540(Å)，c=7.2394(Å)，Z=1，V_m = 88.6461(Å^3)

键型	d^μ/Å	f_c^μ	V_b^μ/Å^3	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
C(1)-C(4)×4	1.5635	1.0000	3.4151	14589	1773.4	369.3
C(1)-N×4	1.5079	0.8016	3.0636	15454	2094.1	429.7
C(2)-N×4	1.4604	0.9347	2.7831	15501	2357.5	473.7
C(3)-C(4)×4	1.5405	1.0000	3.2666	14752	1874.8	389.9
C(3)-N×4	1.4642	0.8061	2.8049	15776	2335.0	478.1
C(5)-C(4)×4	1.5896	1.0000	3.5890	14409	1666.7	347.6
C(6)-C(4)×4	1.5362	1.0000	3.2393	14783	1894.5	394.0

计算结果：

B_m(GPa)=406.2，H_{v1}(GPa)=81.82，H_{v2}(GPa)=85.7，α(10^{-6}/K)=2.57

B_m^{ref}(GPa)=367.18[13]

CN_x 薄膜材料中经常出现 x 值处于 $0.2\leqslant x\leqslant 0.35$ 的化合物，它相当于 $C_{19}N_4$ 到 $C_{11}N_4$ 化学计量比的化合物。也有一些化合物中氮的浓度为 5%～25%的化合物，相当于 $C_{76}N_4$ 到 $C_{11}N_4$ 化学计量比的化合物。我们可以将这类化合物的通式写成 $C_{2n+3}N_4$，它可以认为是由 n 个钻石分子和一个 c-C_3N_4 分子构成的混合物，即 $(C_2)_n(C_3N_4)$。这类化合物有 $4n$ 个 C-C 键和 12 个 C-N 键。如果假设 C-C 键有钻石的体模量 B_D 和硬度 H_D，C-N 键有 c-C_3N_4 晶体的体模量 B_c 和硬度 H_c，则 $C_{2n+3}N_4$ 晶体即 $(C_2)_n(C_3N_4)$ 的体模量或硬度可以被下面的公式近似估计

$$B_n(H_n)=\frac{4n}{4n+12}B_D(H_D)+\frac{12}{4n+12}B_c(H_c) \tag{6.25}$$

若取钻石的体模量为 447GPa，硬度为 96GPa，c-C_3N_4 晶体的体模量为 412GPa，硬度为 87GPa，则任何 $(C_2)_n(C_3N_4)$ 晶体的体模量和硬度能够利用式

(6.25)进行估计。各种晶体的估算结果列于表6.15,表中 $\delta=4/(2n+7)$表示晶体中氮成分的密度。我们可以发现随着晶体碳组分的增加,晶体的体模量和硬度都会增大(图6.7和图6.8)。对于 α-$C_{11}N_4$ 晶体,按照晶体结构所得的计算结果是 B_m(GPa)=433.2, H_{v1}(GPa)=87.94, H_{v2}(GPa)=93.56,式(6.23)给出的结果是 B_n(GPa)=432.0, H_n(GPa)=92.14,两者结果相当一致。对于 β-$C_{11}N_4$ 晶体,按照晶体结构所得的计算结果是 B_m(GPa)=406.2, H_{v1}(GPa)=81.82, H_{v2}(GPa)=85.08,它们比式(6.23)给出的结果低,表明 β-$C_{11}N_4$ 晶体不如 α-$C_{11}N_4$ 晶体紧密,在结构上较多地偏离了钻石和 c-C_3N_4 结构的致密程度。

表6.15　$C_{2n+3}N_4$晶体的体模量和硬度的预测

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8
δ	4/7	4/9	4/11	4/13	4/15	4/17	4/19	4/21	4/23
分子式	C_3N_4	C_5N_4	C_7N_4	C_9N_4	$C_{11}N_4$	$C_{13}N_4$	$C_{15}N_4$	$C_{17}N_4$	$C_{19}N_4$
B_n/GPa	412	420.75	426.0	429.5	432.0	433.9	435.3	436.5	437.5
H_n/GPa	87	89.25	90.6	91.5	92.14	92.63	93.0	93.3	93.54
n	9	10	11	12	13	14	15	16	
δ	4/25	4/27	4/29	4/31	4/33	4/35	4/37	4/39	0
分子式	$C_{21}N_4$	$C_{23}N_4$	$C_{25}N_4$	$C_{27}N_4$	$C_{29}N_4$	$C_{31}N_4$	$C_{33}N_4$	$C_{35}N_4$	钻石
B_n/GPa	438.2	438.9	439.5	440.0	440.4	440.8	441.2	441.5	447
H_n/GPa	93.75	93.92	94.07	94.20	94.31	94.41	94.50	94.57	96

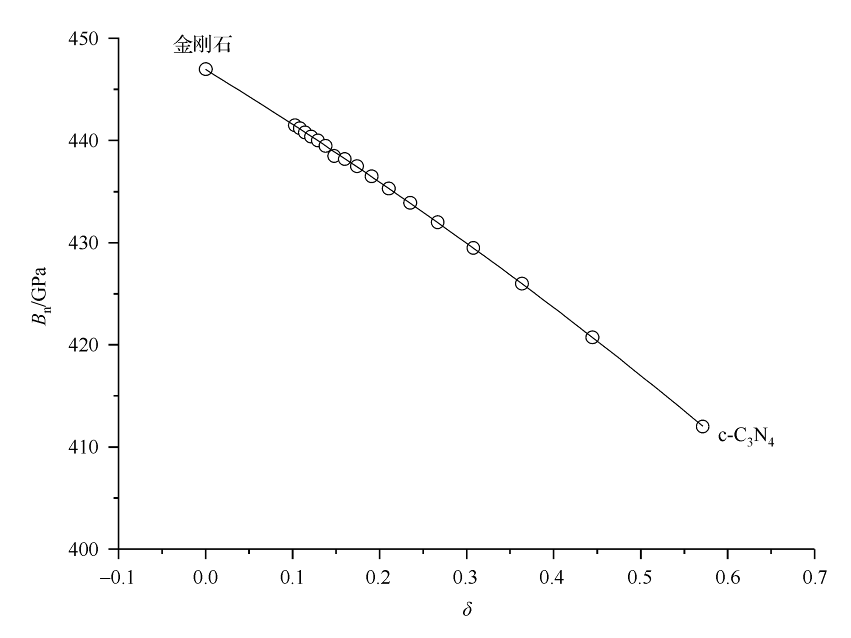


图6.7　$C_{2n+3}N_4$ 晶体的体模量与晶体中氮组分的浓度δ的关系图

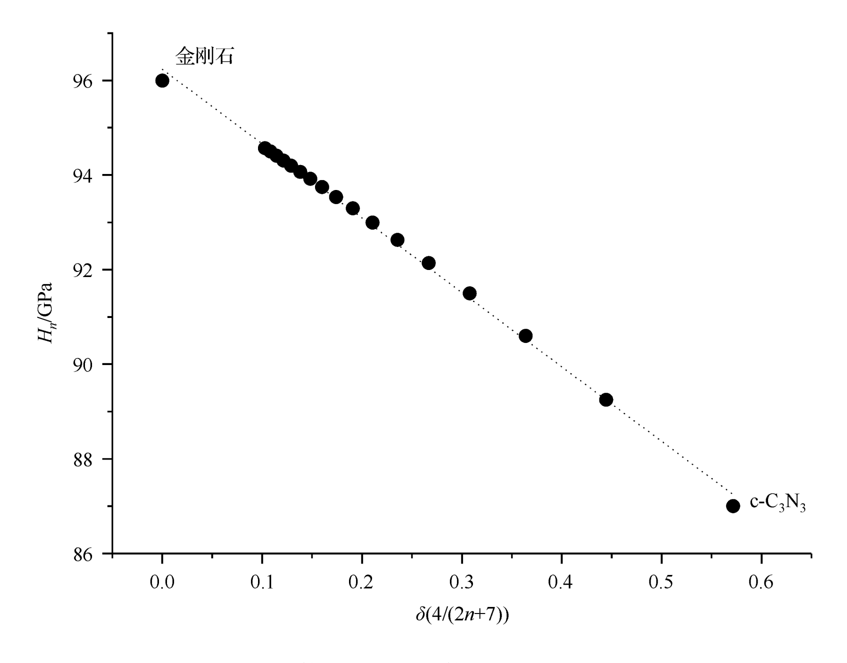


图 6.8　$C_{2n+3}N_4$ 晶体的硬度与晶体中氮组分的浓度 δ的关系图

目前,实验结果和预测的研究结果都表明,超硬晶体主要限于 C,N,B 三种元素的化合物。已经研究的晶体可以用三元相图表示(图 6.9),图中 X 线的两端分

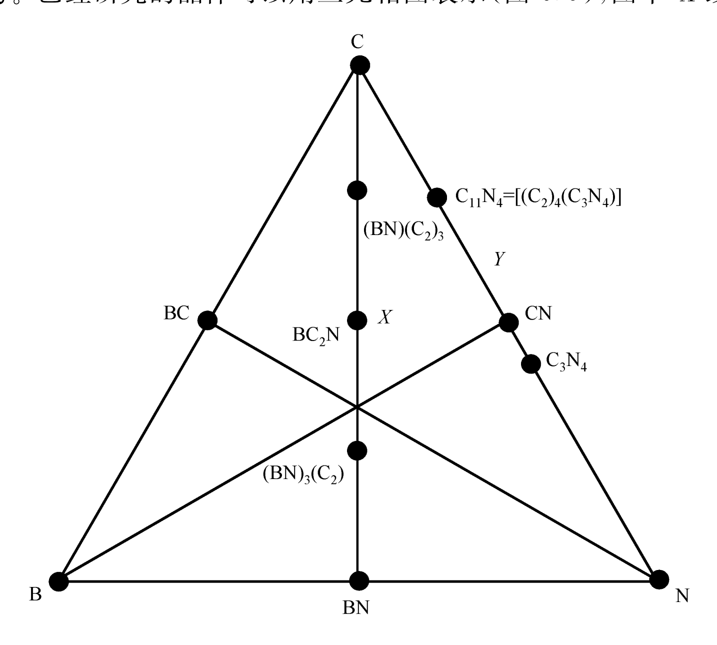


图 6.9　C,N,B 化合物的三元相图

别是钻石和 c-BN,线的中间是钻石和 c-BN 的混合结构化合物,如 BC_2N 晶体,可以用通式$(C_2)_n(BN)_m$ 表示;图中 Y 线的两端分别是钻石和 C_3N_4,线的中间是钻石和 C_3N_4 的混合结构化合物,如 $C_{11}N_4$ 晶体,其通式为$(C_2)_n(C_3N_4)_m$。此外,一种尖晶石结构晶体 C_3N_4 也可能是一种超硬晶体,现在人们还没有合成出 C_3N_4 晶体,但对其性能进行理论预测,具体情况将在 6.3.4 节中讨论。

6.3.4 尖晶石型 γ-A_3N_4 晶体

1999 年尖晶石型 γ-Si_3N_4 晶体被发现以后,便引起了人们的极大兴趣,于是人们在合成和表征新型尖晶石结构的氮化物方面进行广泛和深入的研究工作。但是,到目前为止,只有 γ-Si_3N_4 晶体和 γ-Ge_3N_4 晶体在高温和高压条件下被合成出来[14],立方尖晶石结构的 γ-C_3N_4 晶体仍然没有被合成出来。现在人们在理论上预测了 γ-A_3N_4(A=C,Si,Ge,Sn)等晶体的结构和体模量,理论方法包括原子轨道正交线性组合法(OLCAO),局部密度函数法(LDA)和微扰离子的从头算法(aiPI)等,计算结果相当分散,例如,γ-Si_3N_4 晶体的体模量的计算结果为 300,280,411.9,308,284 和 407GPa 等[15],实验结果为 300,308,309 和 317GPa 等[15]。γ-C_3N_4 晶体的体模量大约为 400GPa[16]。有些作者利用计算的结构和原子参数计算出晶体的硬度,分别为 56.7,61.7 和 71.1GPa[8]。从结果预测上看,γ-C_3N_4 晶体是新的超硬材料。

这类晶体的空间群是 $Fd\text{-}3m$(No.227),每个晶胞中含有 8 个分子,即 $Z=8$,A 离子有两种格位,A(1)被 4 个 N 配位形成四面体结构,A(2) 被 6 个 N 配位形成八面体结构。根据晶体结构,这类晶体的键子式方程为

$$A_3N_4 = A(1)A(2)_2N_4 = A(1)N + A(2)_2N_3 \tag{6.26}$$

利用复杂晶体化学键的介电理论分析和计算相应的化学键参数和物理参数,首先要分析晶体中离子的价态。因为在该晶体中,A 离子和 N 离子都是多种价态的离子,例如,A 离子可以是+4 和+2 价,N 离子可以是-3 或-2 价。按照晶体电中性原则,将出现两种平衡方式,如图 6.10 所示。在方式(I)中,A(1) 和 A(2)取+4 价,N 取-3 价;在方式(II)中,A(1)取+4 价,A(2)取+2 价,N 取-2 价。于是,分子式可以写成两种如下形式。

(I) $A_3N_4 = A(1)^{4+}A(2)^{4+}N_4^{3-}$

(II) $A_3N_4 = A(1)^{4+}A(2)^{2+}N_4^{2-}$

图中直线上的数字表示化学键上的电荷。以 γ-Si_3N_4 晶体为例,首先我们按照两种平衡方式计算 γ-Si_3N_4 晶体的化学键参数和相应物理量,计算结果列于表 6.16。

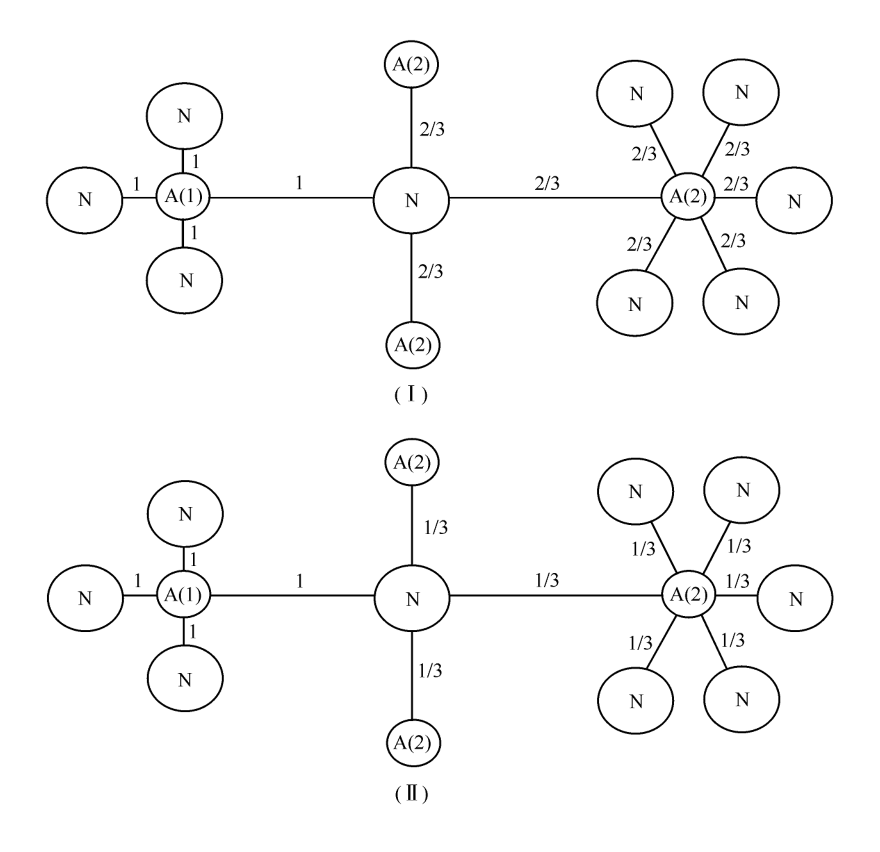


图 6.10　两种电平衡状况的电荷分布图

表 6.16　γ-Si_3N_4 晶体的化学键参数,体模量和硬度

γ-Si_3N_4，$Fd\bar{3}m$(No. 227)　Z＝8　a ＝7.7734(Å)　V_m＝58.71(Å^3)

键型	d^μ /Å	f_c^μ	v_b^μ /Å^3	U^μ /(kJ/mol)	u^μ /GPa	B^μ /GPa	B_m /GPa	H_{v2}^μ /GPa	H_{v2} /GPa
(I)-Si(1)-N	1.795	0.7253	3.2969	14374	1809.9	376.9	361.2	74.5	38.7
Si(2)-N	1.881	0.4747	3.7939	26950	983.0	356.8		31.1	
(II)-Si(1)-N	1.795	0.7253	3.2969	14374	1809.9	376.9	187.7	74.5	12.0
Si(2)-N	1.881	0.6882	3.7939	7819	285.2	159.4		6.5	

我们已经知道,γ-Si_3N_4 晶体的体模量的实验结果为 300GPa,308GPa,309GPa 和 317GPa,硬度的实验结果为 30GPa,32.8GPa,30～43GPa。与表中结果对比可以发现,方式(I)的体模量和硬度结果都比实验值高出很多,但是方式(II)的体模量和硬度结果都比实验值低出很多。这个事实表明实际晶体应该是这

两种晶体的混合体，即

$$A_3N_4 = A(1)A(2)_2N_4 = xA(1)^{4+}A(2)_2^{4+}N_4^{3-} + (1-x)A(1)^{4+}A(2)_2^{2+}N_4^{2-}$$
$$= A(1)^{4+}N + x[A(2)_2^{4+}N_3^{3-}] + (1-x)[A(2)_2^{2+}N_3^{2-}] \qquad (6.27)$$

式中，$A(1)^{4+}A(2)_2^{4+}N_4^{3-}$ 表示方式(I)；$A(1)^{4+}A(2)_2^{2+}N_4^{2-}$ 表示方式(II)；x 值为实际晶体中方式(I)的含量。各种晶体的关键问题是如何确定 x 值的大小。对于不同类型的晶体，x 值应该是不同的，它应该依赖于正、负离子电负性的差值，或者在负离子相同的晶体中，它应该依赖于阳离子电离能的大小。x 值应该随着正、负离子电负性的差值的增加或者随着阳离子电离能的减小而增大，对于 γ-A_3N_4 (A=C,Si,Ge,Sn)晶体，从 C 到 Sn 阳离子的电离能依次减小，那么 x 值应该按照原子在元素周期表中周期的增高(从 C 到 Sn)而增大，也就是说，晶体中的元素由 C 到 Sn 依次变化，方式(I)占有的比例越来越大。为了确定 x 值，我们研究了它们与 C,Si,Ge 和 Sn 的第一电离能的关系。已经知道，C 的第一电离能是 11.26eV，Si 是 8.15eV，Ge 是 7.88eV，Sn 是 7.34eV，参照 γ-Si_3N_4 晶体的实验结果，作出 x 值与第一电离能关系曲线(图 6.11)。按照曲线结果，我们取得各个晶体的 x 值：对于 γ-C_3N_4，$x=0.50$；对于 γ-Si_3N_4，$x=0.80$；对于 γ-Ge_3N_4，$x=0.85$；对于 γ-Sn_3N_4，$x=0.94$。则在计算中，$A(2)_2N_3$ 型晶体的化学键的晶格能密度和体模量采用如下方式：

$$u^{\mu} = xu(\mathrm{I})^{\mu} + (1-x)u(\mathrm{II})^{\mu}$$
$$B^{\mu} = xB(\mathrm{I})^{\mu} + (1-x)B(\mathrm{II})^{\mu} \qquad (6.28)$$

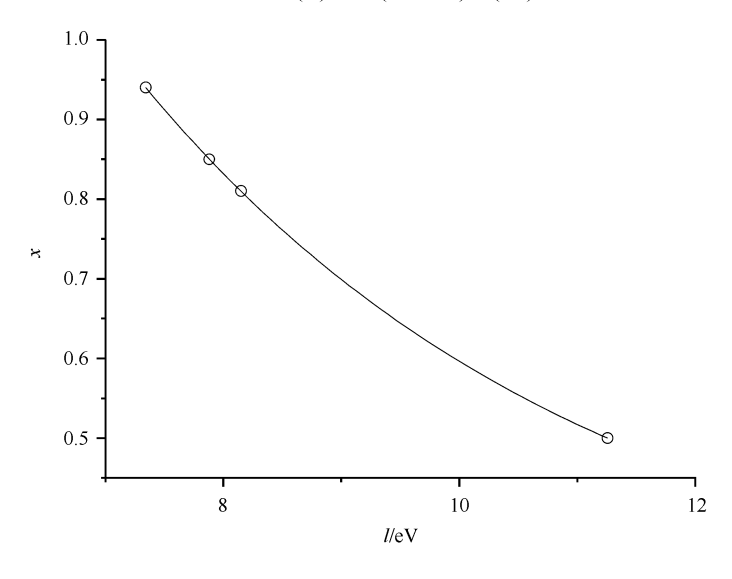


图 6.11 γ-A_3N_4(A=C,Si,Ge,Sn) 晶体中 x 值与第一电离能的关系图

考虑两种方式混合后对各种晶体进行计算，其中，包括对同一晶体结构优化的不同结构进行计算[16～21]，具体结果列于表 6.17～表 6.20。

表 6.17　γ-C_3N_4 晶体的化学键参数，体模量和硬度

γ-C_3N_4[16]	$Fd\bar{3}m$ (No. 227)	$Z=8$	$a=6.841$(Å)	$V_m=40.02$(Å^3)			
键型	d^μ/Å	v_b^μ/Å^3	u^μ/GPa	B^μ/GPa	B_m/GPa	H_{v2}^μ/GPa	H_{v2}/GPa
C(1)-N	1.555	2.1005	3133.1	646.3	437.7	175.8	48.4
C(2)-N	1.677	2.6348	991.6	403.1		31.5	
γ-C_3N_4[17]	$Fd\bar{3}m$ (No. 227)	$Z=8$	$a=6.8702$(Å)	$V_m=40.53$(Å^3)			
键型	d^μ/Å	v_b^μ/Å^3	u^μ/GPa	B^μ/GPa	B_m/GPa	H_{v2}^μ/GPa	H_{v2}/GPa
C(1)-N	1.568	2.1852	2996.7	618.5	432.2	163.5	47.4
C(2)-N	1.672	2.6494	988.4	401.8		31.4	
γ-C_3N_4[18]	$Fd\bar{3}m$ (No. 227)	$Z=8$	$a=6.8952$(Å)	$V_m=40.98$(Å^3)			
键型	d^μ/Å	v_b^μ/Å^3	u^μ/GPa	B^μ/GPa	B_m/GPa	H_{v2}^μ/GPa	H_{v2}/GPa
C(1)-N	1.592	2.2048	2934.9	605.0	422.4	158.1	45.9
C(2)-N	1.699	2.6799	965.7	392.6		30.4	

表 6.18　γ-Si_3N_4 晶体的化学键参数，体模量和硬度

γ-Si_3N_4[19]	$Fd\bar{3}m$ (No. 227)	$Z=8$	$a=7.7734$(Å)	$V_m=58.71$(Å^3)			
键型	d^μ/Å	v_b^μ/Å^3	u^μ/GPa	B^μ/GPa	B_m/GPa	H_{v2}^μ/GPa	H_{v2}/GPa
Si(1)-N	1.795	3.2969	1809.9	376.9	330.7	74.5	33.1
Si(2)-N	1.881	3.7939	843.4	317.3		25.3	
γ-Si_3N_4[18]	$Fd\bar{3}m$ (No. 227)	$Z=8$	$a=7.846$(Å)	$V_m=60.38$(Å^3)			
键型	d^μ/Å	v_b^μ/Å^3	u^μ/GPa	B^μ/GPa	B_m/GPa	H_{v2}^μ/GPa	H_{v2}/GPa
Si(1)-N	1.802	3.2449	1831.4	381.2	326.2	75.8	31.5
Si(2)-N	1.924	3.9496	796.6	299.7		23.5	
γ-Si_3N_4[17]	$Fd\bar{3}m$ (No. 227)	$Z=8$	$a=7.8372$(Å)	$V_m=60.17$(Å^3)			
键型	d^μ/Å	v_b^μ/Å^3	u^μ/GPa	B^μ/GPa	B_m/GPa	H_{v2}^μ/GPa	H_{v2}/GPa
Si(1)-N	1.824	3.4723	1699.6	354.4	321.1	67.8	31.8
Si(2)-N	1.889	3.8569	827.2	311.2		24.7	

表 6.19　γ-Ge_3N_4 晶体的化学键参数，体模量和硬度

γ-Ge_3N_4[20]	$Fd\bar{3}m$(No.227)	$Z=8$	$a=8.213$(Å)	$V_m=69.25$(Å^3)			
键型	d^μ/Å	v_b^μ/Å^3	u^μ/GPa	B^μ/GPa	B_m/GPa	H_{v2}^μ/GPa	H_{v2}/GPa
Ge(1)-N	1.888	3.8271	1504.4	314.6	276.0	56.7	26.2
Ge(2)-N	1.992	4.4951	711.0	265.0		20.3	
γ-Ge_3N_4[18]	$Fd\bar{3}m$(No.227)	$Z=8$	$a=8.304$(Å)	$V_m=71.58$(Å^3)			
键型	d^μ/Å	v_b^μ/Å^3	u^μ/GPa	B^μ/GPa	B_m/GPa	H_{v2}^μ/GPa	H_{v2}/GPa
Ge(1)-N	1.913	3.9851	1431.4	299.8	265.1	52.7	24.8
Ge(2)-N	2.012	4.6364	684.2	255.1		19.3	
γ-Ge_3N_4[17]	$Fd\bar{3}m$(No.227)	$Z=8$	$a=8.211$(Å)	$V_m=69.20$(Å^3)			
键型	d^μ/Å	v_b^μ/Å^3	u^μ/GPa	B^μ/GPa	B_m/GPa	H_{v2}^μ/GPa	H_{v2}/GPa
Ge(1)-N	1.907	3.6951	1442.1	302.0	271.9	53.3	26.2
Ge(2)-N	1.981	4.4449	722.0	269.1		20.7	

表 6.20　γ-Sn_3N_4 晶体的化学键参数，体模量和硬度

γ-Sn_3N_4[21]	$Fd\bar{3}m$(No.227)	$Z=8$	$a=8.9658$(Å)	$V_m=90.09$(Å^3)			
键型	d^μ/Å	v_b^μ/Å^3	u^μ/GPa	B^μ/GPa	B_m/GPa	H_{v2}^μ/GPa	H_{v2}/GPa
Sn(1)-N	2.089	5.2179	1026.3	217.3	208.2	33.0	18.2
Sn(2)-N	2.160	5.7682	559.2	205.4		14.9	
γ-Sn_3N_4[17]	$Fd\bar{3}m$(No.227)	$Z=8$	$a=8.9544$(Å)	$V_m=89.75$(Å^3)			
键型	d^μ/Å	v_b^μ/Å^3	u^μ/GPa	B^μ/GPa	B_m/GPa	H_{v2}^μ/GPa	H_{v2}/GPa
Sn(1)-N	2.077	5.1183	1050.6	222.2	209.0	34.1	18.3
Sn(2)-N	2.162	5.7728	558.4	205.1		14.9	

从表 6.17～表 6.20 中的结果我们看到，对于 γ-Si_3N_4 晶体，体模量的计算值是 320～330GPa，硬度的计算值是 31～33GPa，而体模量的实验值是 300GPa，308GPa，309GPa，317GPa[15]，硬度的实验值 30GPa，32.8GPa，30～43GPa[22～24] 因此，体模量和硬度的计算值与实验值都非常符合。对于 γ-Ge_3N_4 晶体，体模量的实验值是 286GPa，硬度的实验值是 28GPa[25]，体模量的计算值是 260～280GPa，硬度的计算值是 25～26GPa，两者也很一致。γ-C_3N_4 晶体的计算结果表明，它是一种超硬材料，硬度与 c-BN 晶体相仿，但体模量比 c-BN 晶体大，与金刚石相比无论是体模量还是硬度都要小。

6.3.5　立方型 A_3N_4 型晶体

人们已经对立方型 C_3N_4 晶体进行了理论预测，从体模量的理论计算结果看

出这种晶体是一种超硬晶体。相应结构的其他氮化物晶体也被陆续研究，如 A_3N_4（A＝Si，Ge，Zr，Hf）。晶体的空间群为 $I\bar{4}3d$（No. 220），每个晶胞含有4个分子，Z＝4，晶体中只有一种化学键类型。我们对各种晶体的化学键参数和物理参数进行了计算，结果列于表6.21。

表6.21　A_3N_4（A＝Si，Ge，Zr，Hf）晶体的化学键参数，体模量和硬度

晶体	d^μ /Å	f_c^μ	v_b^μ /$Å^3$	U^μ /(kJ/mol)	α /(10^{-6}/K)	u^μ /GPa	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
C_3N_4	1.477	0.7911	3.2756	47524	1.99	2007.7	412.5	76.1	87.1
Si_3N_4	1.752	0.7594	5.6548	41822	1.75	1023.4	214.9	32.4	32.9
Ge_3N_4	1.861	0.7510	6.7409	40050	1.87	822.1	174.5	24.5	26.9
Zr_3N_4	2.192	0.8085	6.3788	35083	2.18	761.1	162.2	18.1	22.1
Hf_3N_4	1.179	0.8088	6.2687	35240	1.60	777.9	165.6	18.5	22.8

从表中结果可以发现，除 C_3N_4 晶体外，这种结构晶体不可能成为超硬晶体。

总结上面的结果可以发现，超硬晶体要求晶体的结构紧凑，离子间的距离小，离子的价态高，因此，结构与组成是两个缺一不可的重要因素。B，C，N三种元素形成的晶体具有上述特征，有希望成为真正的超硬晶体。

参考文献

[1] Gao F M，He J L，Wu E D，et al. Phys. Rev. Lett.，2003，91：015502.
[2] Simunek A，Vackr J. Phys. Rev. Lett.，2006，96：085501.
[3] Sung C M，Sung M. Materials. Chem. Phys.，1996，43：1.
[4] Plendl J N，Gielisse P J. Phys. Rev.，1962，125：828.
[5] Teter D M.，MRS Bull，1998，23：22.
[6] 张思远.复杂晶体化学键的介电理论及其应用.北京：科学出版社，2005.
[7] Gao F M. Phys. Rev.，2004，B69：094113.
[8] Li K，Wang X，Zhang F，et al. Phys. Rev. Lett.，2008，100：235504.
[9] Solozhenko V L，Andraut D，Fiquet G，et al. Appl. Phys. Lett.，2001，78：1385.
[10] Sun H，Jhi S H，Roundy D，et al. Phys. Rev. B.，2001，64：094108.
[11] Mattesini M，Matar S F. International J. Inorg. Mater.，2001，3：943.
[12] Teter D M，Hemley R J. Science，1996，271：53.
[13] Mattesini M，Matar S F. Phys. Rev B.，2002，65：075110.
[14] Zerr A，Miege G，et al. Boehler R. Nature，1999，400：340.
[15] Jiang J Z，Lindelov H，Gerward K，et al. Phys. Rev.，2002，B65：161202.
[16] Mori-Sanchez P，Marques M，Beltran A，et al. Phys. Rev.，2003，B68：064115.
[17] Mo S D，Ouyang L Z，Ching W Y. Phys. Rev. Lett.，1999，83：5046.
[18] Ching W Y，Mo S D，Tanakai，et al. Phys. Rev.，2001，B63：064102.
[19] Jiang J Z，Stahl K，Berg R W，et al. Europhys. Lett.，2000，51：62.

[20] Leienweber K, O'Keefje M, Somayazulu M, et al. Chem-Eur. J., 2000, 5:3076.
[21] Ching W Y, Ruli P. Phys. Rev., 2006, B73: 045202.
[22] Dong J, et al. Phys. Rev., 2003, B67:09104.
[23] Jiang J. Z, et al. J. Phys: Condens Matter., 2001, 13:515.
[24] Zerr A, et al. J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85:86.
[25] Shemkunas M P, Petuskey W T. J. Mater. Res., 2004, 19:1392.

第 7 章　复杂晶体的结构、组成和性质

本章研究一些重要的复杂结构的无机晶体的化学键参数，晶格能，热膨胀系数，体模量和硬度等性质，并和已知实验结果进行比较，同时对一些未知性质的晶体进行预测，分析晶体的性质，结构间的关系和规律。

7.1　AB_2O_4 型晶体

7.1.1　正交晶系 AB_2O_4 型晶体

在 AB_2O_4 型晶体中，铁酸钙型 AB_2O_4（$CaFe_2O_4$）晶体颇多，具有正交对称性结构，空间群为 *Pnma*（No. 62）[1]，每个单胞中包含有 4 个分子式量，共 28 个原子。晶体中碱土金属元素 A 有一种格位，离子半径较大，与 8 个 O 成键；元素 B 有两种格位，离子半径较小，都与 6 个 O 成键，O 有四种格位，都有 5 个阳离子配位。AB_2O_4 晶体中共有 13 种不同的化学键，根据阳离子占据格位的不同，这些化学键可以分为三类：一类是碱土金属 A 和氧所成的化学键，即 A-O 键，另外两类是元素 B 和氧所成的化学键，即 B(1)-O 键和 B(2)-O 键。虽然阳离子占据不同格位使 B—O 键被分为两类，但是它们的配位环境基本相同，而且，化学键键长的差异也很小，这两类化学键的键参数很接近，因此，这两类化学键在晶体中对晶格能的贡献、各键的热膨胀系数和体模量也很相近。与此相反，A-O 键和 B-O 键的阳离子价电荷、离子半径和配位数均存在较大的差异，因此，它们的化学键参数差别比较大，膨胀和压缩行为也各不相同。根据晶体结构，铁酸钙结构型晶体的键子式方程通式为

$$\begin{aligned}AR_2O_4 &= AR(1)R(2)O(1)O(2)O(3)O(4)\\&= A_{1/4}O(1)_{2/5} + A_{1/4}O(2)_{2/5} + A_{1/8}O(3)_{1/5} + A_{1/8}O(3)_{1/5} + A_{1/4}O(4)_{2/5}\\&\quad + B(1)_{1/6}O(1)_{1/5} + B(1)_{1/3}O(2)_{2/5} + B(1)_{1/6}O(2')_{1/5} + B(1)O(3)_{2/5}\\&\quad + B(2)_{1/3}O(1)_{2/5} + B(2)_{1/6}O(3)_{1/5} + B(2)_{1/3}O(4)_{2/5} + B(4)_{1/6}O(4')_{1/5}\end{aligned}$$

以 SrY_2O_4 晶体为例，应用复杂晶体化学键的介电理论的计算结果列于表 7.1。

表 7.1 SrY_2O_4 晶体的化学键参数

键型	d^{μ}	C^{μ}	E_h^{μ}	f_c^{μ}	v_b^{μ}	U^{μ}	B_m^{μ}
Sr-O (1)	2.482	12.02	4.17	0.1074	5.279	711	83.6
Sr-O (2)	2.494	11.89	4.12	0.1072	5.356	709	82.1
Sr-O (3)	2.751	9.47	3.23	0.1042	7.189	327	56.9
Sr-O (3)	2.840	8.79	2.98	0.1035	7.909	318	50.5
Sr-O(4)	2.532	11.48	3.97	0.1067	5.605	700	77.6
Y(1)-O(1)	2.349	11.82	4.78	0.1406	4.475	1218	200.8
Y(1)-O(2)	2.255	13.04	5.29	0.1414	3.959	2513	234.1
Y(1)-O(2)	2.378	11.48	4.64	0.1403	4.643	1206	191.7
Y(1)-O(3)	2.481	10.36	4.17	0.1397	5.273	2331	163.3
Y(2)-O(1)	2.402	11.20	4.52	0.1401	4.785	2392	184.5
Y(2)-O(3)	2.373	11.53	4.66	0.1404	4.614	1208	193.3
Y(2)-O(4)	2.203	11.76	4.76	0.1421	4.504	1280	255.6
Y(2)-O(4)	2.354	13.77	5.60	0.1404	3.692	2430	199.1

SrY_2O_4 计算结果，B_m=118.3(GPa)

SrY_2O_4 实验结果，B_m=116.1(GPa)[2]

SrY_2O_4 晶体中的五种 Sr-O 键间的主要区别在于化学键键长不同。从计算结果可以看出，随着键长的增长，异极化能隙和同极化能隙同时减小，但是同极化能隙减小的幅度更大一些，因此，Sr-O 键的共价性成分随着键长的递增而略有降低，但是降低的幅度非常小。由此看出，化学键键长对化学键的共价性有一定的影响。同时，在两类 Y-O 键中，我们也可以观察到类似现象。另外，从表 7.1 中看出 Y-O 键的共价性成分是 Sr-O 键的 1.5 倍，这表明阳离子的变化对键性的影响比键长对共价性的影响更加显著。通过对比可知，这种差异主要来自异极化能隙的变化。如 Sr-O(1)键和 Y(1)-O(3)键具有相同的键长，因为同极化能隙仅与键长有关，两者有相同的同极化能隙；而异极化能隙取决于键长，阴、阳离子的有效价电荷数及阴、阳离子间的配比关系等多种因素。综合各种因素，Sr-O(1) 键的能隙更宽。也就是说，晶体中的键子式 $Sr_{1/4}O(1)_{2/5}$ 和 $Sr_{1/4}O(1)_{2/5}$ 所形成的能带带隙要比 $Y(1)_{1/3}O(3)_{2/5}$ 的带隙更宽。

考察不同化学键对晶格能的贡献，我们发现，随着键长的增长，同类化学键对晶格能的贡献逐渐减小，不同类型的化学键对晶格能的贡献的差异则相当大。例如，1 摩尔(mol)晶体中，Y(1)-O(1)键的贡献为 1218kJ，而 Sr-O(3)键的贡献仅为 320kJ，前者近似为后者的四倍。从晶格能计算公式可知，造成这种巨大差异的主要原因在于不同化学键的键长和阳离子价电荷存在差异。总之，这两类键均为强

离子性的化学键，阴-阳离子间的作用以静电作用为主，静电势能与阴-阳离子价电荷的乘积成正比，与阴-阳离子间的距离（即键长）成反比。SrY_2O_4 晶体中，从晶格能的差异可知，Y 和 O 之间的相互作用显著强于 Sr 和 O 之间的相互作用。

从表 7.2 中的结果可以发现，六配位的化学键的共价性和体模量值都比八配位的化学键要大；根据平均模量比 $\theta = \overline{B_6}/\overline{B_8}$，我们取 $\Delta = 0.85$，计算结果 118.3GPa 与实验测量结果 116.1GPa 符合得很好。其他晶体的计算详细过程与 SrY_2O_4 晶体相似，各个化学键的具体结果不再列出，只将各个晶体的总的结果列于表 7.2。硬度计算采用化学键方法和晶格能密度方法，分别用 H_{v1} 和 H_{v2} 表示。

表 7.2　铁酸钙型 AB_2O_4 晶体的化学键参数，晶格能，热膨胀系数，体模量和硬度

晶体	U/(kJ/mol)	V_m/Å^3	u/GPa	α/(10^{-6}/K)	B_m/GPa	H_{v1}/GPa	H_{v2}/GPa
$CaSc_2O_4$	18628	82.6	374.4	14.4	155.9	10.11	7.7
$CaYb_2O_4$	17852	93.6	316.6	14.9	132.3	8.25	6.3
$CaLu_2O_4$	17843	93.0	318.5	14.0	133.1	8.32	
SrY_2O_4	17344	102.0	282.3	11.3	118.3, 116.1[2]	7.21	5.4
$SrDy_2O_4$	17526	103.3	281.6	10.9	117.6	7.16	
$SrHo_2O_4$	17578	102.2	285.5	10.9	119.2	7.28	
$SrEr_2O_4$	17634	101.0	289.8	10.8	121.0	7.42	
$SrTm_2O_4$	17710	99.8	294.6	10.8	122.8	7.57	
$SrYb_2O_4$	17770	98.8	298.6	10.8	124.5	7.69	5.7
BaY_2O_4	17449	108.6	266.8	11.9	111.0	6.74	5.0
$BaPr_2O_4$	16570	120.2	228.9	11.5	96.1	5.71	
$BaNd_2O_4$	16924	118.8	236.5	10.6	98.9	5.82	
$BaSm_2O_4$	17218	115.4	246.8	10.5	102.9	6.18	
$BaGd_2O_4$	17224	113.0	253.1	10.4	105.5	6.33	4.8
$BaTb_2O_4$	17314	110.8	259.5	10.3	108.1	6.54	

7.1.2　立方晶系 AB_2O_4 型晶体

AB_2O_4 型晶体中最常见的是尖晶石型晶体，空间群为 $Fd\bar{3}m$（No. 227），A 是四面体，B 是八面体，每个单胞中包含 8 个分子式量，共 56 个原子。A，B 格位的离子的化合价一般是不同的，例如，$ZnAl_2O_4$ 晶体，Zn 为 +2 价，Al 为 +3 价，故 $ZnAl_2O_4$ 晶体称为 2-3 型尖晶石，$SiMg_2O_4$ 晶体和 WNa_2O_4 晶体称为 4-2 型和 6-1

型尖晶石等[3]。还有些晶体是混合型，如 Fe_2TiO_4 晶体，一个 Fe^{2+} 离子占据 8a 格位，另一个 Fe^{2+} 离子占据 16d 格位，又如 $LiTi_2O_4$ 晶体，Ti^{3+} 离子和 Ti^{4+} 离子都占据 16d 格位，所以 Fe_2TiO_4 晶体和 $LiTi_2O_4$ 晶体分别称为 2-(4,2)型尖晶石和 1-(3,4)型尖晶石。另外，在这类晶体中，A 格位和 B 格位的离子可能发生混淆占据，即部分 A 格位的离子占据 B 格位和部分 B 格位的离子占据 A 格位。例如，$CoAl_2O_4$ 晶体，可以将分子式写成下面形式：

$$(Co_{1-x}Al_x)[Co_xAl_{2-x}]O_4$$

式中，圆括号和方括号分别表示四面体和八面体格位；x 表示 A 格位离子进入 B 格位的比例，称为格位倒置度。当 $x=0$ 时称为正式结构，当 $x=1$ 时称为反式结构。晶体的格位倒置度既与阳离子的价态和性质有关，也依赖于具体环境的压强和温度。因此，晶体的物理性质不仅和结构组成有关，也与格位倒置度有非常重要的关系，这也是尖晶石晶体的特点之一。

AB_2O_4 晶体的键子式方程通式可以写成如下形式。

正式结构的尖晶石

$$(A)[B_2]O_4 = (AO) + [B_2O_3]$$

反式结构的尖晶石

$$(B)[BA]O_4 = (BO) + [BO_{3/2} + AO_{3/2}]$$

一般的形式

$$\begin{aligned}(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4 &= (1-x)(A)[B_2]O_4 + x(B)[AB]O_4 \\ &= \{(1-x)(AO) + (1-x)[B_2O_3]\} \\ &\quad + \{x(BO) + x[AO_{3/2} + BO_{3/2}]\}\end{aligned}$$

现在，我们已经知道这种类型晶体的结构[4~16]，然后利用复杂晶体化学键的介电理论，计算了一些尖晶石结构晶体的化学键参数和体模量，其中包括 $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ 晶体，$A^{2+}(B^{4+}A^{2+})O_4$ 晶体，$A^{4+}B_2^{2+}O_4$ 晶体，$A^{6+}B_2^{1+}O_4$ 晶体和 $A^{1+}(B^{3+}B^{4+})O_4$ 晶体，计算结果分别列于表 7.3～表 7.6。

尖晶石型晶体有两种多面体，多面体的体模量依赖于离子价态，多面体平均模量比为 $\theta = B_>^{\mu}/B_<^{\mu}$，其中，$B_>^{\mu}$ 为多面体中模量较大的模量，$B_<^{\mu}$ 为多面体中模量较小的模量。作出偏离因子与模量比的关系图，参考实验结果，取各种类型的偏离因子如下：$A^{2+}B_2^{3+}O_4$ 型和 $A^{2+}(B^{4+}A^{2+})O_4$ 型晶体，$\Delta=0.98$；$A^{1+}(B^{3+}B^{4+})O_4$ 型晶体，$\Delta=0.87$；$A^{4+}B_2^{2+}O_4$ 型晶体，$\Delta=0.70$ 和 $A^{6+}B_2^{1+}O_4$ 型晶体，$\Delta=0.40$。硬度计算采用化学键方法和晶格能密度方法，分别用 H_{v1} 和 H_{v2} 表示。各种晶体总的计算结果列于表 7.7。

表 7.3　$A^{2+}B_2^{3+}O_4$ 型尖晶石晶体的化学键参数和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å³	U^{μ} /(kJ/mol)	α^{μ} /(10^{-6}/K)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$MgAl_2O_4$	Mg-O	1.922	0.4707	4.1029	4103	7.87	415.1	160.7
	Al-O	1.926	0.1599	4.1285	15657	7.68	524.8	233.9
$ZnAl_2O_4$	Zn-O	1.968	0.4653	4.4435	4032	6.36	376.7	147.3
	Al-O	1.906	0.1599	4.0366	15778	7.60	540.9	241.0
$MgGa_2O_4$	Mg-O	1.954	0.4687	4.2986	4053	8.01	391.4	152.4
	Ga-O	1.978	0.1580	4.4589	15350	6.22	476.4	212.4
$ZnGa_2O_4$	Zn-O	1.972	0.4670	4.4240	4026	6.38	377.8	147.7
	Ga-O	1.990	0.1574	4.5463	15281	6.26	465.1	207.4
$NiMn_2O_4$	Ni-O	1976	0.4679	4.4235	4020	6.39	377.2	147.5
	Mn-O	2.032	0.1564	4.8104	15043	6.41	432.7	193.1
$CuMn_2O_4$	Cu-O	1900	0.4761	3.8897	4137	6.12	441.6	169.9
	Mn-O	2.021	0.1580	4.6811	15104	6.37	446.5	199.2
$MnTi_2O_4$	Mn-O	1.862	0.4860	3.5378	4198	5.98	492.6	187.6
	Ti-O	2.150	0.1574	5.4463	14410	6.83	366.1	163.5
$CdIn_2O_4$	Cd-O	2.143	0.4568	5.6444	3783	6.27	278.2	113.1
	In-O	2.204	0.1510	6.1403	14138	6.30	318.6	142.5

表 7.4　$A^{2+}(B^{4+}A^{2+})O_4$ 型尖晶石晶体的化学键参数和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å³	U^{μ} /(kJ/mol)	α^{μ} /(10^{-6}/K)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$Fe(TiFe)O_4$	Fe-O	2.002	0.4657	4.6079	3981	6.48	358.6	141.1
	Ti-O	2.049	0.1161	4.9401	13140	4.14	736.2	267.4
	Fe-O	2.049	0.2325	4.9401	3441	10.79	192.8	108.3
$Fe(MoFe)O_4$	Fe-O	1.960	0.4704	4.2897	4044	6.33	391.3	152.4
	Mo-O	2.061	0.1165	4.9876	13082	3.66	725.9	263.7
	Fe-O	2.061	0.2328	4.9876	3426	10.85	190.1	106.8
$Co(RuCo)O_4$	Co-O	1.856	0.4817	3.5931	4208	5.96	486.2	185.4
	Ru-O	2.020	0.1186	4.6323	13279	3.56	793.3	288.1
	Co-O	2.020	0.2373	4.6323	3480	10.63	207.9	116.7
$Mg(SnMg)O_4$	Mg-O	2.019	0.4647	4.7216	3956	8.28	347.8	137.3
	Sn-O	2.076	0.1156	5.1329	13011	3.69	701.5	254.9
	Mg-O	2.076	0.2310	5.1329	3406	13.45	183.7	103.3

表 7.5　$A^{4+}B_2^{2+}O_4$ 型尖晶石晶体的化学键参数和体模量

晶体	键型	d^μ /Å	f_c^μ	v_b^μ /Å³	U^μ /(kJ/mol)	α^μ /(10^{-6}/K)	u^μ /GPa	B^μ /GPa
$SiFe_2O_4$	Si-O	1.652	0.3154	2.3280	17179	2.10	3063.4	632.1
	Fe-O	2.138	0.2421	5.0464	6672	11.46	183.0	102.9
$SiCo_2O_4$	Si-O	1.654	0.3134	2.3606	17173	2.11	3020.1	623.3
	Co-O	2.100	0.2427	4.8314	6764	11.03	193.7	108.9
$SiNi_2O_4$	Si-O	1.657	0.3113	2.3999	17162	2.11	2968.7	612.9
	Ni-O	2.062	0.2434	4.6247	6860	10.84	205.2	115.2
$SiMg_2O_4$	Si-O	1.640	0.3150	2.2923	17268	2.08	3127.2	645.1
	Mg-O	2.100	0.2432	4.8128	6765	13.57	194.5	109.3

表 7.6　$A^{6+}B_2^{1+}O_4$ 型和 $A^{1+}(B^{3+}B^{4+})O_4$ 型尖晶石晶体的化学键参数和体模量

晶体	键型	d^μ /Å	f_c^μ	v_b^μ /Å³	U^μ /(kJ/mol)	α^μ /(10^{-6}/K)	u^μ /GPa	B^μ /GPa
WNa_2O_4	W-O	1.819	0.2209	3.0906	36147	0	4855.4	620.5
	Na-O	2.378	0.4139	6.9052	1776	28.72	35.6	28.7
LiVV'O₄	Li-O	1.944	0.6799	4.2327	1199	20.06	117.6	88.4
	V-O	1.972	0.1583	4.4183	7692	6.20	481.8	214.8
	V'-O	1.972	0.1176	4.4183	13522	3.94	847.0	307.5
LiTiTi'O₄	Li-O	2.035	0.6697	4.9060	1157	20.92	97.9	79.1
	Ti-O	1.980	0.1568	4.5189	7669	6.23	469.7	209.5
	Ti'-O	1.980	0.1165	4.5189	13483	3.96	825.7	299.9

表 7.7　尖晶石型晶体的化学键参数,晶格能,热膨胀系数,体模量和硬度

晶体	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å³	u_{tot} /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$MgAl_2O_4$	19760	65.95	497.3	7.7 7.0[23], 8.1[24]	211.3 196[17], 198.9[18] 215.2[19]	16.97	12.8
$ZnAl_2O_4$	19810	66.21	496.7	7.3	211.6 201[20], 209[21] 214.8[19]	16.98	12.8

续表

晶体	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u_{tot} /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$MgGa_2O_4$	19403	70.70	455.6	6.7	193.9 211.2[19]	15.22	11.5
$ZnGa_2O_4$	19306	72.25	443.6	6.3	188.9 213.3[19]	14.73	11.1
$NiMn_2O_4$	19062	75.42	419.6	6.4	178.7	13.74	10.4
$CuMn_2O_4$	19241	71.73	445.3	6.3	189.0	14.79	11.2
$MnTi_2O_4$	18608	79.51	388.5	6.6	164.5	12.59	9.6
$CdIn_2O_4$	17920	96.26	309.0	6.3	132.9 126[22]	9.46	7.2
$Fe(Ti,Fe)O_4$	20562	71.71	439.2	7.2	173.2	13.36	
$Fe(Mo,Fe)O_4$	20551	77.01	443.0	7.0	174.4	13.51	
$Co(Ru,Co)O_4$	20968	69.96	497.5	6.8	194.9	15.61	
$Mg(Sn,Mg)O_4$	20373	80.48	420.2	8.5	165.9	12.65	
$SiFe_2O_4$	23851	69.87	566.7	9.0	121.4	15.66	9.9
$SiCo_2O_4$	23938	67.42	589.4	8.8	126.6	16.50	10.4
$SiNi_2O_4$	24021	65.10	612.6	8.7	132.0	17.39	10.9
$SiMg_2O_4$	24033	66.92	596.1	10.7	127.9	16.72	10.6
WNa_2O_4	37923	95.23	661.1	21.4	42.2	11.16	2.2
$LiVV'O_4$	21991	69.95	521.9	8.7	191.1	16.13	
$LiTiTi'O_4$	21887	73.85	492.0	8.9	181.1	14.95	

注：表中引用文献的结果是实验结果或计算结果，其他为本文计算结果。

从表 7.7 中的结果可以看出，计算结果和实验结果比较一致，例如，对于 $MgAl_2O_4$ 晶体，体模量的实验值分别为 196GPa 和 198.9GPa[17,18]，其他人员的计算结果是 215.2GPa[19]，我们的计算结果是 211.3GPa，与实验结果相吻合。又如，$ZnAl_2O_4$ 晶体，体模量的实验值分别是 201GPa 和 209GPa[20,21]，其他人员的计算结果是 214.8GPa[19]，我们的计算结果是 211.6GPa，也与实验结果相吻合。同时发现每种类型晶体的模量与晶格能密度有很好的线性关系(图 7.1)。

晶体的化学键特征是四配位的 A-O 型化学键的共价性随阳离子化合价的增加而减小，例如，A^{1+}-O 键的共价性是 0.67～0.68，A^{2+}-O 键的共价性是 0.46～0.47，A^{4+}-O 键的共价性是 0.31，A^{6+}-O 键的共价性是 0.20～0.22。六配位的 B-O 型化学键的共价性也有同样的趋势，例如，B^{1+}-O 键的共价性是 0.41，B^{2+}-O 键的共价性是 0.24，B^{3+}-O 键的共价性是 0.16，B^{4+}-O 键的共价性是 0.12(图 7.2)。

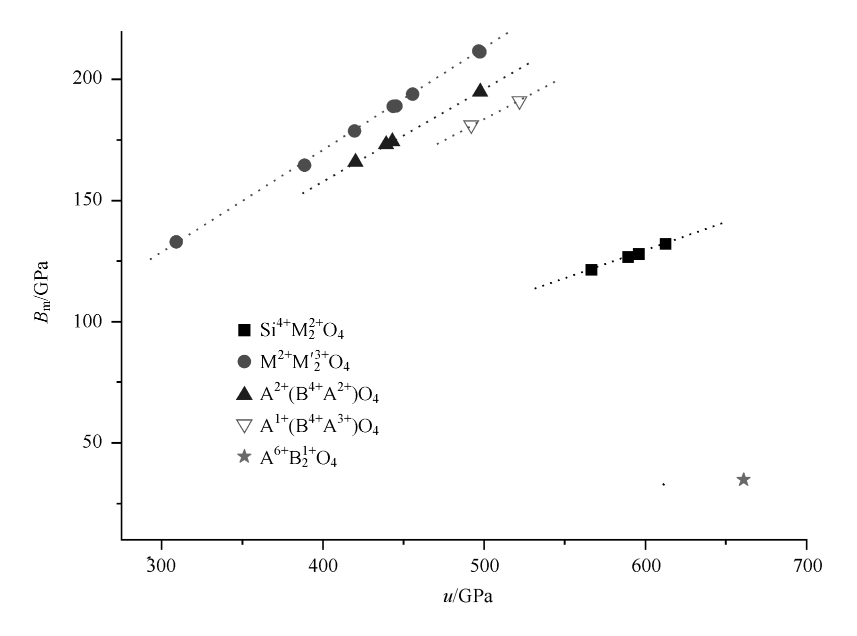


图 7.1　晶体模量 B_m 与晶格能密度 u_{tot} 的关系图

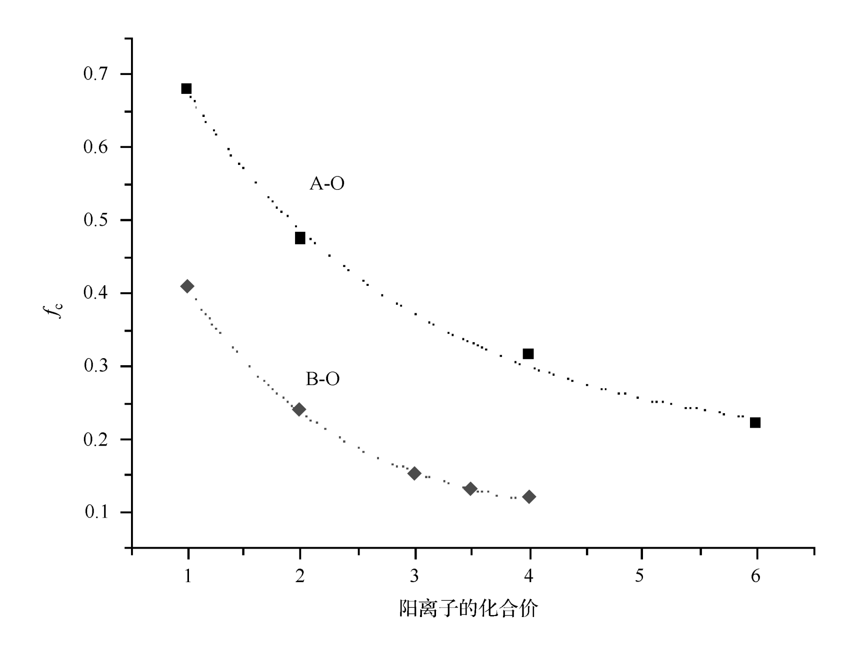


图 7.2　A 和 B 格位离子的化合价与化学键共价性的关系图

晶体中 A 和 B 格位离子的分布不一定是固定的，在合成的晶体和矿物晶体中经常发现 A 格位离子进入八面体格位或 B 格位离子进入四面体格位，产生阳离子

占据格位的混乱现象，从而影响晶体的性质。因此，不同作者在实验中测量的物理量的结果经常会出现一个范围之内的变动。为了清楚这个事实，我们计算了一些 2-3 型和 4-2 型正式、反式尖晶石型晶体的物理性质，其结果列于表 7.8。

表 7.8　2-3 型和 4-2 型正式、反式尖晶石晶体的化学键参数和体模量的计算值

（x=0 表示正式结构，x=1 表示反式结构）

晶体	x	U_{tot} /(kJ/mol)	u_{tot} /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$MgAl_2O_4$	0	19760	497.3	7.7	211.3	16.97	12.8
	1	20281	510.5	8.7	196.1	16.98	11.5
$ZnAl_2O_4$	0	19810	496.7	7.3	211.6	16.98	12.8
	1	20222	507.0	7.8	195.6	17.01	11.5
$MgGa_2O_4$	0	19403	455.6	6.7	193.9	15.22	11.5
	1	19949	468.4	8.0	180.0	15.22	10.3
$ZnGa_2O_4$	0	19306	443.6	6.3	188.9	14.73	11.1
	1	19840	455.8	7.2	175.3	14.74	10.0
$CuMn_2O_4$	0	19241	445.3	6.3	189.0	14.79	11.2
	1	18843	461.5	7.2	176.3	14.79	10.1
$NiMn_2O_4$	0	19062	419.6	6.4	178.7	13.74	10.4
	1	19651	432.5	7.3	166.1	13.74	9.4
$MnTi_2O_4$	0	18608	388.7	6.6	164.5	12.59	9.6
	1	19554	408.2	7.6	154.7	12.57	8.8
$CdIn_2O_4$	0	17920	309.0	6.3	132.9	9.46	7.2
	1	18481	318.7	7.2	123.3	9.45	6.5
$SiFe_2O_4$	0	23851	566.7	9.0	121.4	15.66	9.9
	1	20620	489.9	7.7	190.4	15.78	11.3
$SiCo_2O_4$	0	23938	589.4	8.8	126.6	16.50	10.4
	1	20839	513.1	7.6	199.4	16.62	11.8
$SiNi_2O_4$	0	24021	612.6	8.7	132.0	17.39	10.9
	1	21061	537.0	7.4	208.7	17.50	12.4
$SiMg_2O_4$	0	24033	596.1	10.7	127.9	16.72	10.6
	1	20866	517.6	8.9	201.1	16.84	12.1

我们可以发现，两种尖晶石型晶体在正式结构到反式结构的变化过程中引起的性质的变化情况是不一样的。对于 2-3 型尖晶石晶体，随着反式尖晶石型晶体组分的增加，晶体的晶格能、线性热膨胀系数随之增加，而体模量和硬度随之减小。

对于 4-2 型尖晶石晶体，随着反式尖晶石晶体组分的增加，晶体的晶格能、线性热膨胀系数随之减小，而体模量和硬度随之增大。不同之处是因为前者是高价离子进入四面体，低价离子进入八面体，后者是低价离子进入四面体，高价离子进入八面体。这个事实表明高价离子进入八面体有利于晶体体模量的增加。对于 2-3 型尖晶石晶体，正式尖晶石晶体的体模量大于反式尖晶石晶体的体模量。对于 4-2 型尖晶石晶体，正式尖晶石晶体的体模量小于反式尖晶石晶体的体模量。相同化学组分晶体的体模量的测量结果的差异可能来自样品正式、反式组分的不同(图 7.3)。

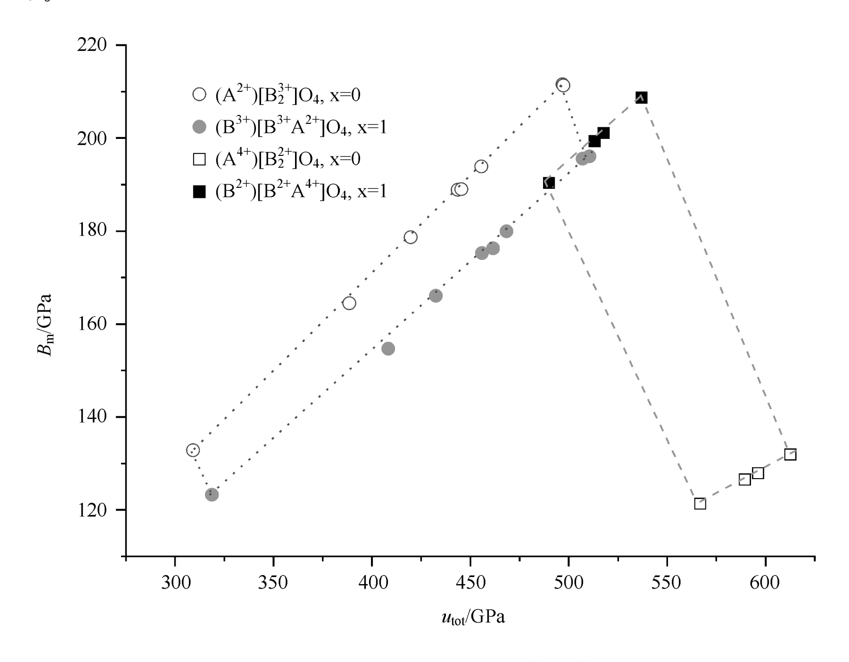


图 7.3　2-3 型和 4-2 型正式、反式尖晶石型晶体的体模量和晶格能密度

7.2　ABO_4 型晶体

ABO_4 型晶体是一种重要的化合物，具有明显的结构特征，在激光晶体、闪烁晶体和电光元件方面有广阔的应用[23,24]。ABO_4 型晶体通常有两种典型结构：锆石结构和白钨矿结构，锆石结构的空间群是 $I4_1/amd$(No. 141)，Z＝4。白钨矿结构的空间群是 $I4_1/a$(No. 88)，Z＝4。A 离子是 8 个 O 离子配位，根据化学键的键长长短分成两组，B 离子是 4 个 O 离子配位，键长相等。在白钨矿结构中，A 位阳离子可以取＋1，＋2，＋3，＋4 价，B 位阳离子可以取＋7，＋6，＋5，＋4 价。在锆石型结构中，A 位阳离子可以取＋3，＋4，＋5 价，B 位阳离子可以取＋5，＋4，＋3

价。因此，ABO_4 型晶体可以形成很多种类的化合物。但是，根据晶体结构和复杂晶体化学键的介电理论，这两类晶体的键子式方程都可写成如下形式

$$ABO_4 = \frac{1}{2}(AO_{8/3} + AO'_{8/3}) + BO_{4/3}$$

式中，O 和 O′为晶体中格位相同的阴离子，但是 A-O 和 A-O′的键长不同。利用晶体化学键的介电理论计算方法，可以得到各类 ABO_4 型晶体（A ＝K^{1+}，Ca^{2+}，Sr^{2+}，Pb^{2+}，Y^{3+}，Sc^{3}，Lu^{3+}，Zr^{4+}，Hf^{4+}，Th^{4+}；B＝I^{7+}，W^{6+}，Mo^{6+}，P^{5+}，V^{5+}，Cr^{3+}，Si^{4+}，Ge^{4+}，B^{3+}）的化学键参数和物理参数，其计算结果分别列于表 7.9～表 7.13；晶体的晶格能，热膨胀系数，体模量和硬度的计算结果列于表 7.14，表中标记 S 代表白钨矿结构，Z 代表锆石结构。

表 7.9　白钨矿结构 $A^{2+}B^{6+}O_4$ 型晶体各个键子式的化学键参数，晶格能和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$CaWO_4$(S)	Ca-O	2.441	0.2463	8.0239	1314	68.0	73.2
	Ca-O	2.478	0.2447	8.3943	1298	64.2	69.2
	W-O	1.782	0.3307	3.1218	31810	4228.6	535.0
$CaMoO_4$(S)	Ca-O	2.451	0.2457	8.1320	13010	66.8	72.0
	Ca-O	2.465	0.2451	8.2722	1304	65.4	70.4
	Mo-O	1.771	0.3308	3.0678	31951	4322.2	546.7
$SrWO_4$(S)	Sr-O	2.579	0.2436	9.2681	1257	56.3	60.9
	Sr-O	2.610	0.2425	9.6063	1245	53.8	58.2
	W-O	1.779	0.3350	3.0420	31809	4339.5	548.8
$SrMoO_4$(S)	Sr-O	2.583	0.2437	9.2953	1256	56.1	60.6
	Sr-O	2.610	0.2427	9.5899	1245	53.9	58.3
	Mo-O	1.767	0.3357	2.9758	31958	4456.8	563.5
$PbWO_4$(S)	Pb-O	2.613	0.2440	9.5366	1244	54.1	58.8
	Pb-O	2.657	0.2424	10.0265	1227	50.8	55.1
	W-O	1.776	0.3372	2.9944	31828	4411.1	557.8
$PbMoO_4$(S)	Pb-O	2.608	0.2434	9.5278	1246	54.3	58.8
	Pb-O	2.632	0.2425	9.7933	1236	52.4	56.8
	Mo-O	1.774	0.3363	2.9987	31862	4409.4	557.6

表 7.10　锆石结构 $A^{3+}B^{5+}O_4$ 型晶体各个键子式的化学键参数，晶格能和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å³	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
YPO_4(Z)	Y-O	2.309	0.1608	7.4831	2907	161.2	136.3
	Y-O	2.381	0.1586	8.2052	2837	143.5	121.4
	P-O	1.540	0.3730	2.2201	24682	4613.8	734.8
$ScPO_4$(Z)	Sc-O	2.154	0.1640	6.2165	3070	204.9	172.9
	Sc-O	2.260	0.1600	7.1802	2956	170.9	143.3
	P-O	1.534	0.3693	2.2454	24768	4577.7	729.1
$LuPO_4$(Z)	Lu-O	2.257	0.1620	7.0246	2960	174.9	147.8
	Lu-O	2.344	0.1592	7.8686	2872	151.5	128.1
	P-O	1.534	0.3726	2.2055	24750	4657.1	741.6
$LuVO_4$(Z)	Lu-O	2.252	0.1584	7.2294	2963	170.1	143.8
	Lu-O	2.410	0.1535	8.8603	2807	131.5	111.4
	V-O	1.706	0.3536	3.1429	23084	3048.1	488.0
YVO_4(Z)	Y-O	2.298	0.1571	7.6661	2916	158.0	133.4
	Y-O	2.433	0.1530	9.0982	2785	127.1	107.6
	V-O	1.709	0.3537	3.1532	23054	3035.2	485.4
$ScVO_4$(Z)	Sc-O	2.129	0.1632	6.1056	3098	210.5	177.6
	Sc-O	2.367	0.1547	8.3906	2848	140.9	119.3
	V-O	1.704	0.3537	3.1305	23102	3062.6	490.3
$NdCrO_4$(Z)	Nd-O	2.383	0.1559	8.4336	2829	138.9	117.6
	Nd-O	2.508	0.1526	9.8316	2719	114.8	97.4
	Cr-O	1.711	0.3562	3.1217	23022	3060.6	489.9
$LuCrO_4$(Z)	Lu-O	2.292	0.1589	7.4932	2923	161.9	136.9
	Lu-O	2.423	0.1549	8.8518	2796	131.1	111.0
	Cr-O	1.649	0.3604	2.7902	23608	3511.3	561.0
$YCrO_4$(Z)	Y-O	2.319	0.1579	7.7650	2896	154.8	130.9
	Y-O	2.446	0.1542	9.1119	2775	126.4	107.1
	Cr-O	1.667	0.3591	2.8843	23435	3371.9	539.0

表 7.11　$A^{4+}B^{4+}O_4$ 型锆石结构晶体和白钨矿结构晶体各个键子式的化学键参数，晶格能和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å³	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$ZrSiO_4$(Z)	Zr-O	2.128	0.1203	6.1401	5386	364.0	250.3
	Zr-O	2.278	0.1167	8.5322	5108	281.4	193.7
	Si-O	1.633	0.4203	2.7747	15466	2313.2	473.9
$HfSiO_4$(Z)	Hf-O	2.117	0.1202	6.0739	5407	369.4	254.0
	Hf-O	2.255	0.1168	7.3408	5148	291.0	200.3
	Si-O	1.629	0.4198	2.7674	15494	2323.5	475.9
$ThSiO_4$(Z)	Th-O	2.368	0.1180	8.1726	4955	251.6	173.3
	Th-O	2.466	0.1164	9.2298	4797	215.7	148.7
	Si-O	1.635	0.4268	2.6901	15438	2381.6	487.6
$ZrGeO_4$(S)	Zr-O	2.141	0.1285	5.6773	5365	392.2	269.6
	Zr-O	2.265	0.1256	6.7220	5134	317.0	218.1
	Ge-O	1.771	0.4291	3.2133	14575	1883.1	392.1
$HfGeO_4$(S)	Hf-O	2.133	0.1284	5.6307	5380	396.4	272.5
	Hf-O	2.249	0.1256	6.6002	5163	324.6	223.3
	Ge-O	1.781	0.4279	3.2778	14519	1838.2	378.5
$ThGeO_4$(S)	Th-O	2.331	0.1265	7.1500	5020	291.5	200.6
	Th-O	2.352	0.1262	7.3450	4985	284.7	193.9
	Ge-O	1.731	0.4367	2.9280	14800	2098.5	430.7

表 7.12　锆石结构 $A^{5+}B^{3+}O_4$ 型晶体各个键子式的化学键参数，晶格能和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å³	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$NbBO_4$(Z)	Nb-O	2.037	0.0972	5.3660	8613	666.1	380.8
	Nb-O	2.095	0.096	5.8375	8431	599.4	342.7
	B-O	1.469	0.5288	2.0125	9712	2002.7	532.0
$TaBO_4$(Z)	Ta-O	2.034	0.0973	5.3376	8622	670.4	383.2
	Ta-O	2.099	0.0960	5.8659	8419	595.6	340.6
	B-O	1.472	0.5286	2.0231	9699	1989.6	528.6

表 7.13　白钨矿结构 $A^{1+}B^{7+}O_4$ 型晶体各个键子式的化学键参数,晶格能和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$NaIO_4$(S)	Na-O	2.535	0.4347	8.8022	391	18.4	28.5
	Na-O	2.598	0.4299	9.4749	383	16.8	26.2
	I-O	1.769	0.2991	2.9912	43350	6014.4	606.8
KIO_4(S)	K-O	2.793	0.4253	11.2313	361	13.3	21.5
	K-O	2.838	0.4226	11.7830	356	12.5	20.4
	I-O	1.762	0.3085	2.8199	43338	6378.0	643.2
$RbIO_4$(S)	Rb-O	2.911	0.4233	12.3998	349	11.7	19.3
	Rb-O	2.979	0.4198	13.2893	342	10.7	17.9
	I-O	1.759	0.3136	2.7358	43318	6571.0	662.5

表 7.14　ABO_4 型晶体的晶格能,热膨胀系数,体模量和硬度

晶体	U /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u_{tot} /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	B_m (ref) /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$CaWO_4$(S)	34423	78.16	731.1	11.2	75.5	75 [25]	9.84	6.9
$CaMoO_4$(S)	34565	77.89	736.6	11.3	76.0	82 [26]	9.94	7.1
$SrWO_4$(S)	34312	87.67	649.7	10.8	66.3	63 [25]	8.52	6.0
$SrMoO_4$(S)	34459	87.45	654.1	10.9	66.6	73 [26]	8.60	6.0
$PbWO_4$(S)	34299	90.23	631.0	9.6	64.1	64 [26]	8.22	5.7
$PbMoO_4$(S)	34344	89.28	638.6	9.6	65.0	64 [26]	8.34	5.8
YPO_4(Z)	30426	71.63	705.1	6.7	152.8	145 [26]	12.58	14.8
$ScPO_4$(Z)	30795	62.57	817.0	6.9	179.8		14.96	17.3
$LuPO_4$(Z)	30583	68.39	742.3	5.7	161.5	166 [25]	13.37	15.7
$LuVO_4$(Z)	28855	76.93	622.6	5.7	138.8		10.60	11.6
YVO_4(Z)	28756	79.67	599.2	6.7	133.1	130 [27]	10.11	11.1
$ScVO_4$(Z)	29048	70.51	683.9	7.0	158.7		11.90	12.4
$NdCrO_4$(Z)	28574	85.55	554.5	6.0	122.1		9.22	10.1
$LuCrO_4$(Z)	29327	76.54	636.1	5.7	140.1		10.93	12.2
$YCrO_4$(Z)	29106	79.05	611.2	6.7	134.6		10.40	11.6
$ZrSiO_4$(Z)	25960	65.79	655.0	4.8	241.2	227 [28],243 [28]	13.30	18.3
$HfSiO_4$(Z)	26050	64.73	668.1	4.1	246.3		13.62	18.7
$ThSiO_4$(Z)	25190	80.37	520.3	4.6	187.8		10.29	14.4
$ZrGeO_4$(S)	25075	62.45	666.5	4.6	260.9	238 [29],263 [30]	12.68	17.8
$HfGeO_4$(S)	25062	62.04	670.6	4.0	263.1	242 [29]	12.75	17.8
$ThGeO_4$(S)	24807	69.69	590.8	4.2	227.0		11.13	16.0
$NbBO_4$(Z)	26757	52.88	839.9	4.1	375.4		19.41	29.7
$TaBO_4$(Z)	26740	52.91	839.0	3.7	375.1		19.35	29.6
$NaIO_4$(S)	44125	85.07	861.0	24.5	27.2		10.17	～0.8
KIO_4(S)	44056	103.34	707.7	22.3	22.2		7.97	～0.4
$RbIO_4$(S)	44009	113.7	642.5	21.4	20.1		7.10	～0.2

该晶体有两种多面体，多面体平均模量比为 $\theta = B_4^\mu / \overline{B_8^\mu}$，其中，$B_4^\mu$ 为四配位多面体的体模量，$\overline{B_8^\mu}$ 为八配位多面体的平均体模量。晶体的体模量在计算时应首先参考实验结果，作偏离因子 Δ 与模量比的关系图（图 7.4），根据模量比得到各种类型晶体的偏离因子如下：对于白钨矿 $A^{4+}B^{4+}O_4$ 型晶体，Δ=0.96；对于 $A^{2+}B^{6+}O_4$ 型晶体，Δ=0.52；对于 $A^{1+}B^{7+}O_4$ 型晶体，Δ=0.25；对于锆石矿 $A^{4+}B^{4+}O_4$ 型晶体，Δ=0.92；对于 $A^{3+}B^{5+}O_4$ 型晶体，Δ=0.75；对于 $A^{5+}B^{3+}O_4$ 型晶体，Δ=0.97。

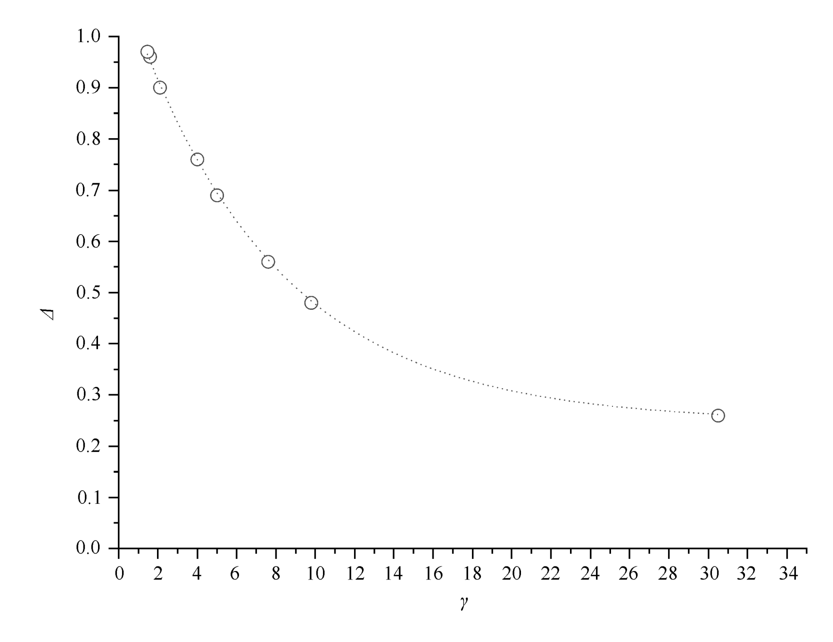


图 7.4　ABO_4 型晶体的体模量比与偏离因子的关系图

从表 7.14 中的计算结果，我们可以发现晶体体模量的计算结果与实验测得的结果非常一致。例如，$CaWO_4$(S) 晶体的体模量，实验测量结果是 75GPa，计算结果是 75.5GPa；YVO_4(Z)晶体和 $LuPO_4$(Z)晶体的实验测量结果分别是 130GPa 和 166GPa，计算结果分别是 133.1GPa 和 161.5GPa 等。Hazen 等[26] 在研究和观测了很多 $A^{2+}B^{6+}O_4$ 型晶体和 $A^{3+}B^{5+}O_4$ 型晶体的压缩性质后，认为 ABO_4 型晶体的压缩性主要来源于 A 格位的多面体，B 格位的四面体在压缩中几乎近似为刚性。我们的计算结果进一步证实了这个结论，即 A 格位的体模量比 B 格位的体模量小很多。因此，提高 A 格位多面体的体模量是提高晶体体模量的关键。我们从晶体晶格能和体模量的计算理论知道，提高 A 格位多面体的晶体体模量关键是提高 A 格位阳离子的化合价。由表 7.9～表 7.13 中的结果可以发现，A 格位阳离子化合价的最高价是＋5，即 $NbBO_4$ 晶体和 $TaBO_4$，晶体。这两个晶体的体模量和硬度在 ABO_4 型晶体中是最大的，ABO_4 型晶体的体模量从 A^{1+} 到 A^{5+} 依次增加。同时在 AIO_4，AWO_4，$AMoO_4$，AVO_4，APO_4，$ACrO_4$，$ASiO_4$，$AGeO_4$ 和 ABO_4 各

类晶体中，晶体的晶格能密度与体模量有很好的线性关系(图 7.5)，各类多面体的晶格能密度与相应的体模量也有很好的线性关系(图 7.6)。可以发现，A 格位多面体的晶体体模量与 B 格位四面体的体模量差别比较小，并且 A 格位多面体阳离子的化合价比较高的 ABO_4 型晶体有较大的体模量。

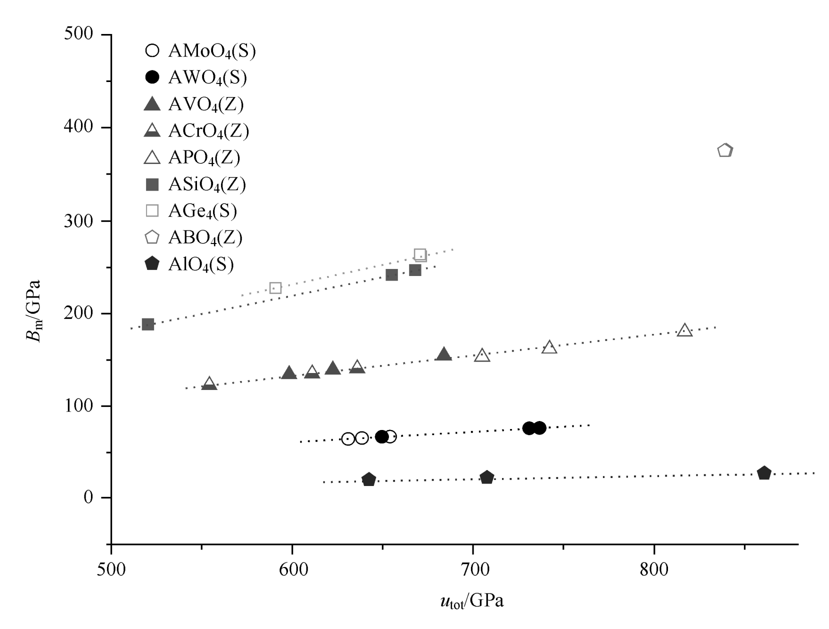


图 7.5　ABO_4 型晶体的晶格能密度与体模量间的关系图

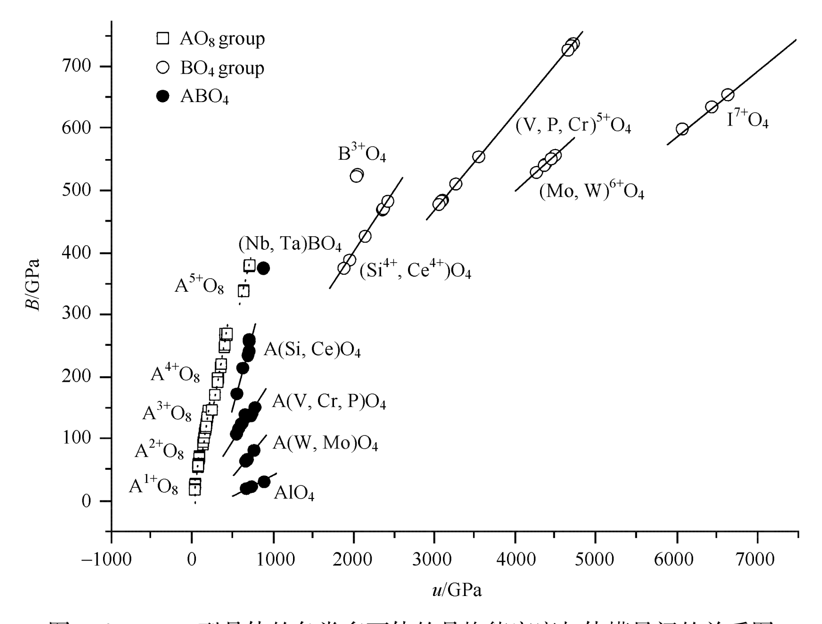


图 7.6　ABO_4 型晶体的各类多面体的晶格能密度与体模量间的关系图

关于晶体的化学键性质，我们发现 A-O 键和 B-O 键的共价性均随着阳离子化合价的增加而减小（图 7.7），如 A^{1+}-O 键的共价性是 0.43，A^{2+}-O 键的共价性是 0.24，A^{3+}-O 键的共价性是 0.16，A^{4+}-O 键的共价性是 0.12，A^{5+}-O 键的共价性是 0.10；B^{3+}-O 键的共价性是 0.53，B^{4+}-O 键的共价性是 0.43，B^{5+}-O 键的共价性是 0.36，B^{6+}-O 键的共价性是 0.33，B^{7+}-O 键的共价性是 0.31 等。如果引入两类离子化合价的比值 $\theta = Z_A/Z_B$，我们发现 A-O 键的共价性随着 θ 参数的增加而呈指数衰减，B-O 键的共价性随着 θ 参数的增加而呈线性增加（图 7.8）。

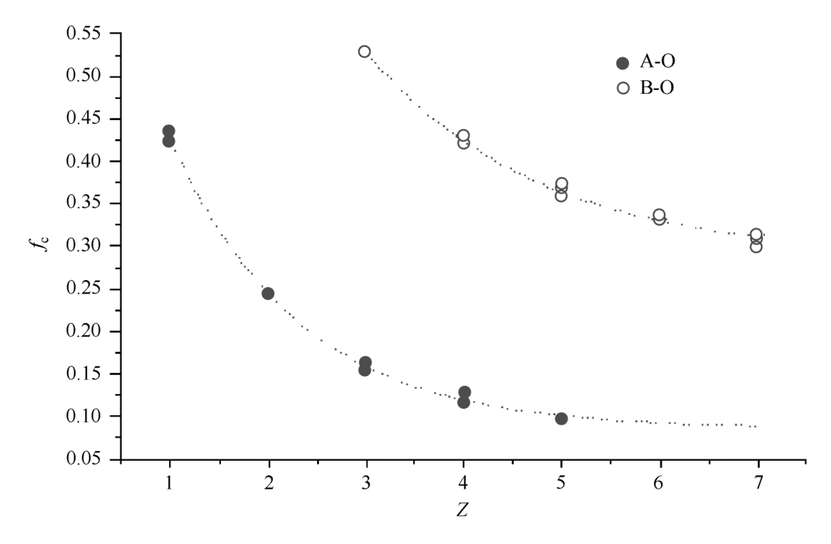


图 7.7　ABO_4 型晶体中 A-O 键和 B-O 键的共价性随阳离子化合价的变化示意图

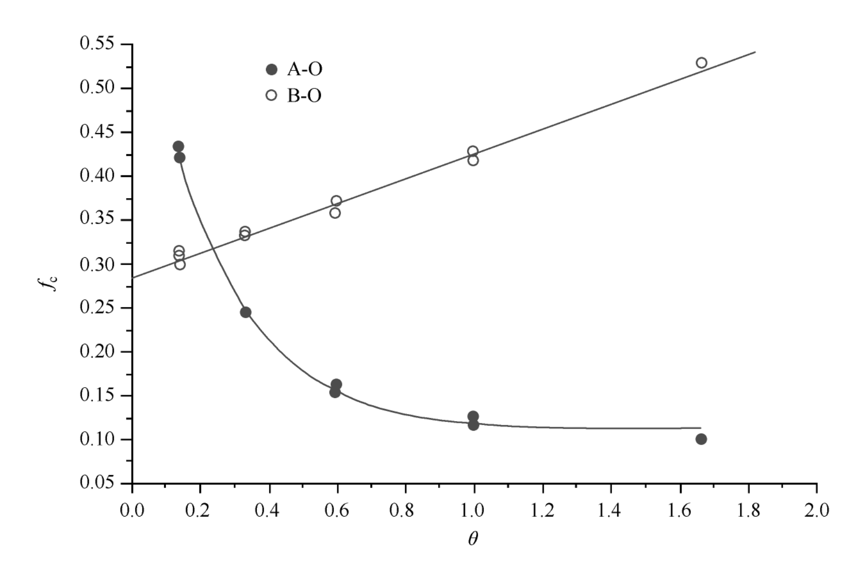


图 7.8　ABO_4 型晶体中 A-O 型和 B-O 键的共价性随 θ 参数的变化示意图

7.3 烧绿石 $A_2B_2O_7$ 型晶体

烧绿石型氧化物的通式可写为 $A_2B_2O_7$，其中 A、B 分别为(+1，+6)、(+2，+5)和(+3，+4)等价态组合的金属元素。由于 A、B 格位分别可以容纳不同离子半径和不同化合价的金属，而且 A、O 格位可包容一定程度的缺陷而不发生结构变化，因而，此类氧化物的数量非常多。Subramanian[31]等在 1983 年统计的数量约为 150 种。同时，此类氧化物的物理性质特别丰富多样：从电学属性的角度看，有些晶体为电阻非常大的绝缘体，有些为半导体，有些表现为具有金属性的导体，还有一些在特定条件下会发生从半导体到导体转变的晶体；从磁学属性的角度看，不同晶体可表现出顺磁、铁磁和反铁磁行为。烧绿石型氧化物的热学、力学和光学属性也因占据 A、B 格位元素的不同而异，结构和性质非常丰富。

本节主要讨论 A 格位为+3 价的稀土元素，B 格位为+4 价的过渡金属 Ti、Zr、Mo 以及主族金属 Sn 的烧绿石型氧化物 $R_2M_2O_7$。R 表示稀土元素，M 表示+4 价金属元素。因为这类晶体具有重要的性质和应用，例如，稀土锆酸盐 $R_2Zr_2O_7$ 具有很好的化学稳定性、热稳定性、高熔点以及在熔化前无相变等特点，可被用作热障涂层材料[2~4]；稀土钛酸盐 $R_2Ti_2O_7$ 以及各种固溶体 $R_2(Ti_xZr_{1-x})_2O_7$、$R_2(Ti_xSn_{1-x})_2O_7$、$R_2(Sn_xZr_{1-x})_2O_7$ 等则可用做固态氧离子燃料电池的电极材料；稀土锆酸盐，稀土锡酸盐和稀土钛酸盐晶体的抗辐射性能也已被广泛研究，文献中已有大量的实验报道。

烧绿石型 $R_2M_2O_7$ 晶体具有立方对称性结构，空间群是 $Fd\bar{3}m$(No. 227)，晶胞中含有 8 个分子式量，$Z=8$，共 72 个原子。如果我们选取 M 原子所在格位为坐标原点，则晶胞中+3 价稀土元素 R 和+4 价金属 M 分别占据 $16d$ (1/8，1/8，1/8)和 $16c$ (0，0，0)对称性格位。根据占据格位的不同，O 原子可以分为两类，O(1)和 O(2)。其中，O(1)占据 $48f$ (x，1/8，1/8)格位，O(2)占据 $8b$ (3/8，3/8，3/8)格位，O(1)和 O(2)的比例为 6∶1。稀土元素 R 和 8 个配位 O 原子形成多面体，8 个 O 中有 6 个 O(1)和 2 个 O(2)，M 和 6 个配位 O 原子形成畸变八面体，其余 6 个 O 原子均为 O(1)；O(1)分别和 2 个 R、2 个 M 配位，而 O(2)只和 4 个 R 配位。由于各原子占据位置具有高对称性，因此，两个参数(晶胞参数 a 和占据 $48f$ 格位的 O′坐标参数 x)就可以确定一个晶胞中的原子坐标。

坐标参数 x 的值取决于 R 与 M 格位阳离子的半径比，根据晶胞对称性的要求，坐标参数 x 的取值范围为 $0.3125<x<0.375$。即在这个范围内，晶体均可保持 $Fd\bar{3}m$ 的对称性。当 x 值变化时，RO_8 和 MO_6 多面体的形状会同时随之发生变化。当 x 值接近 0.3125 时，MO_6 接近正八面体，而 RO_8 中的 6 个 O(1)接近同

一平面，2个O(2)垂直于此面；当 x 值接近0.375时，RO_8 接近立方体，而 MO_6 的变形程度最大，变为三棱反柱式形状。

由于 RO_8 和 MO_6 多面体的形状随着 x 值的变化而发生不同程度的扭曲，因此，文献中对烧绿石型晶体结构的描述有很多种不同的方式：最为简单的方式是将其描述为萤石结构的衍生结构，此种描述方式适合于 x 值较大，接近0.375的情况；另一种比较常见的方式是将其描述为 $MO(1)_6$ 多面体形成的 $M_2O(1)_6$ 空间三维网格结构，R原子和O(2)形成的网络与 $M_2O(1)_6$ 网格通过O(1)相连，此种描述方式适合于 x 值较小的情况。本节所研究的 $R_2M_2O_7$ 晶体，x 值基本在0.33左右，且第2种描述方式能更好地反映晶体中各原子间的相互作用，所以我们采取第二种描述方式。根据晶体中各原子的配位情况，我们可以写出 $R_2M_2O_7$ 晶体的键子式方程通式，如下

$$R_2M_2O_7 = R_2M_2O(1)_6O(2) = R_{3/2}O(1)_3 + R_{1/2}O(2) + M_2O(1)_3$$

利用晶体化学键的介电理论对各个晶体的化学键参数和物理参数进行计算，其计算结果列于表7.15～表7.17。

表7.15　$R_2Sn_2O_7$ 烧绿石结构型晶体各个键子式的化学键参数，晶格能和体模量

晶体	键型	d^μ /Å	f_c^μ	v_b^μ /Å^3	U^μ /(kJ/mol)	u^μ /GPa	B^μ /GPa
$Y_2Sn_2O_7$	Y-O(1)	2.495	0.102	6.49	8754	178	120
	Y-O(2)	2.246	0.106	4.73	3172	278	179
	Sn-O(1)	2.043	0.148	3.56	26251	1020	370
$La_2Sn_2O_7$	La-O(1)	2.629	0.103	7.43	8392	156	101
	La-O(2)	2.317	0.106	5.09	3096	253	163
	Sn-O(1)	2.074	0.149	3.65	25948	985	357
$Pr_2Sn_2O_7$	Pr-O(1)	2.589	0.103	7.14	8497	165	106
	Pr-O(2)	2.295	0.106	4.97	3119	260	168
	Sn-O(1)	2.063	0.149	3.61	26055	998	362
$Nd_2Sn_2O_7$	Nd-O(1)	2.576	0.103	7.04	8531	168	108
	Nd-O(2)	2.288	0.106	4.94	3127	263	169
	Sn-O(1)	2.060	0.149	3.60	26084	1002	364
$Sm_2Sn_2O_7$	Sm-O(1)	2.554	0.103	6.89	8591	172	111
	Sm-O(2)	2.276	0.106	4.87	3140	268	172
	Sn-O(1)	2.054	0.148	3.58	26142	1012	366

续表

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$Eu_2Sn_2O_7$	Eu-O(1)	2.540	0.102	6.80	8629	175	113
	Eu-O(2)	2.268	0.106	4.84	3148	271	174
	Sn-O(1)	2.048	0.148	3.56	26201	1017	369
$Gd_2Sn_2O_7$	Gd-O(1)	2.537	0.103	6.75	8637	178	114
	Gd-O(2)	2.265	0.106	4.80	3152	272	175
	Sn-O(1)	2.048	0.149	3.55	26200	1012	370
$Tb_2Sn_2O_7$	Tb-O(1)	2.516	0.102	6.63	8695	181	117
	Tb-O(2)	2.257	0.106	4.79	3160	274	176
	Sn-O(1)	2.047	0.148	3.57	26212	1016	369
$Dy_2Sn_2O_7$	Dy-O(1)	2.499	0.102	6.52	8742	185	120
	Dy-O(2)	2.251	0.106	4.77	3167	276	177
	Sn-O(1)	2.050	0.147	3.60	26184	1006	365
$Ho_2Sn_2O_7$	Ho-O(1)	2.497	0.102	6.50	8748	186	120
	Ho-O(2)	2.246	0.106	4.73	3172	279	179
	Sn-O(1)	2.042	0.148	3.55	26261	1023	371
$Er_2Sn_2O_7$	Er-O(1)	2.485	0.102	6.42	8782	189	122
	Er-O(2)	2.240	0.106	4.70	3179	280	180
	Sn-O(1)	2.024	0.147	3.56	26262	1020	370
$Tm_2Sn_2O_7$	Tm-O(1)	2.475	0.102	6.35	8810	192	124
	Tm-O(2)	2.236	0.106	4.68	3183	282	182
	Sn-O(1)	2.040	0.147	3.56	26281	1022	371
$Yb_2Sn_2O_7$	Yb-O(1)	2.463	0.102	6.28	8844	195	126
	Yb-O(2)	2.231	0.106	4.66	3189	284	182
	Sn-O(1)	2.040	0.147	3.56	26284	1020	370
$Lu_2Sn_2O_7$	Lu-O(1)	2.456	0.102	6.23	8865	197	127
	Lu-O(2)	2.228	0.106	4.65	3192	285	183
	Sn-O(1)	2.040	0.147	3.57	26282	1018	370

表 7.16　$R_2Ti_2O_7$烧绿石结构型晶体各个键子式的化学键参数，晶格能和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å³	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$Y_2Ti_2O_7$	Y-O(1)	2.477	0.104	6.23	8806	195	126
	Y-O(2)	2.187	0.109	4.29	3239	313	202
	Ti-O(1)	1.960	0.151	3.09	27070	1212	440
$Sm_2Ti_2O_7$	Sm-O(1)	2.538	0.105	6.60	8636	181	117
	Sm-O(2)	2.210	0.109	4.36	3212	306	197
	Ti-O(1)	1.960	0.153	3.04	27065	1231	447
$Eu_2Ti_2O_7$	Eu-O(1)	2.523	0.104	6.53	8677	184	119
	Eu-O(2)	2.207	0.109	4.37	3217	306	196
	Ti-O(1)	1.965	0.152	3.08	27016	1213	440
$Gd_2Ti_2O_7$	Gd-O(1)	2.524	0.105	6.51	8675	184	119
	Gd-O(2)	2.205	0.109	4.34	3219	308	198
	Ti-O(1)	1.961	0.153	3.05	27056	1227	445
$Tb_2Ti_2O_7$	Tb-O(1)	2.505	0.105	6.38	8728	189	122
	Tb-O(2)	2.199	0.109	4.32	3226	316	199
	Ti-O(1)	1.963	0.152	3.07	27036	1218	442
$Dy_2Ti_2O_7$	Dy-O(1)	2.503	0.105	6.36	8733	190	122
	Dy-O(2)	2.192	0.109	4.27	3234	314	202
	Ti-O(1)	1.953	0.153	3.02	27138	1243	451
$Ho_2Ti_2O_7$	Ho-O(1)	2.489	0.104	6.29	8772	193	124
	Ho-O(2)	2.187	0.109	4.27	3239	315	202
	Ti-O(1)	1.954	0.152	3.04	27130	1234	447
$Er_2Ti_2O_7$	Er-O(1)	2.488	0.105	6.26	8775	194	125
	Er-O(2)	2.182	0.109	4.22	3245	319	205
	Ti-O(1)	1.946	0.152	3.00	27211	1255	456
$Tm_2Ti_2O_7$	Tm-O(1)	2.474	0.105	6.18	8815	197	127
	Tm-O(2)	2.179	0.109	4.22	3249	320	205
	Ti-O(1)	1.950	0.152	3.02	27171	1244	451
$Yb_2Ti_2O_7$	Yb-O(1)	2.503	0.107	6.19	8735	195	126
	Yb-O(2)	2.192	0.112	4.16	3234	323	208
	Ti-O(1)	1.953	0.156	2.94	27129	1276	463
$Lu_2Ti_2O_7$	Lu-O(1)	2.459	0.104	6.09	8858	201	130
	Lu-O(2)	2.169	0.109	4.18	3260	324	208
	Ti-O(1)	1.943	0.152	3.00	27244	1256	456

表 7.17　$R_2Zr_2O_7$ 和 $R_2Mo_2O_7$ 烧绿石结构型晶体各个键子式的化学键参数，晶格能和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å³	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$La_2Zr_2O_7$	La-O(1)	2.627	0.102	7.49	8396	155	100
	La-O(2)	2.339	0.105	5.29	3073	241	155
	Zr-O(1)	2.110	0.148	3.88	25615	913	332
$Pr_2Zr_2O_7$	Pr-O(1)	2.586	0.102	7.18	8504	164	106
	Pr-O(2)	2.315	0.105	5.15	3098	250	161
	Zr-O(1)	2.097	0.147	3.83	25737	929	338
$Nd_2Zr_2O_7$	Nd-O(1)	2.583	0.102	7.16	8512	164	106
	Nd-O(2)	2.311	0.105	5.13	3102	251	162
	Zr-O(1)	2.093	0.147	3.81	25775	936	340
$Sm_2Zr_2O_7$	Sm-O(1)	2.535	0.103	6.69	8643	179	115
	Sm-O(2)	2.315	0.106	5.09	3098	252	162
	Zr-O(1)	2.131	0.148	3.97	25421	886	321
$Eu_2Zr_2O_7$	Eu-O(1)	2.559	0.102	6.94	8577	171	110
	Eu-O(2)	2.285	0.106	4.94	3130	263	169
	Zr-O(1)	2.066	0.148	3.65	26028	986	358
$Gd_2Zr_2O_7$	Gd-O(1)	2.454	0.101	6.33	8869	194	125
	Gd-O(2)	2.279	0.103	5.07	3135	257	165
	Zr-O(1)	2.128	0.143	4.13	25461	853	310
$Y_2Mo_2O_7$	Y-O(1)	2.452	0.103	6.18	8878	199	128
	Y-O(2)	2.215	0.106	4.55	3207	292	188
	Mo-O(1)	2.021	0.148	3.46	26466	1058	384
$Nd_2Mo_2O_7$	Nd-O(1)	2.573	0.103	6.97	8539	169	109
	Nd-O(2)	2.270	0.107	4.78	3146	273	176
	Mo-O(1)	2.033	0.150	3.44	26343	1059	385
$Sm_2Mo_2O_7$	Sm-O(1)	2.556	0.104	6.83	8587	174	112
	Sm-O(2)	2.256	0.107	4.70	3162	279	180
	Mo-O(1)	2.022	0.150	3.38	26451	1082	392
$Gd_2Mo_2O_7$	Gd-O(1)	2.509	0.103	6.55	8714	184	119
	Gd-O(2)	2.240	0.107	4.66	3178	283	182
	Mo-O(1)	2.025	0.149	3.44	26421	1062	385
$Tb_2Mo_2O_7$	Tb-O(1)	2.501	0.103	6.48	8738	186	120
	Tb-O(2)	2.233	0.107	4.61	3187	287	184
	Mo-O(1)	2.018	0.149	3.41	26489	1074	390
$Dy_2Mo_2O_7$	Dy-O(1)	2.498	0.103	6.44	8747	188	121
	Dy-O(2)	2.224	0.107	4.55	3197	291	188
	Mo-O(1)	2.007	0.149	3.34	26604	1102	400

在已经计算出各个晶体化学键参数的基础上,我们可以计算晶体的物理性质,其计算结果结果列于表 7.18。文献中关于烧绿石型晶体体模量的计算主要采用密度函数理论方法,对于同一晶体,由于采用的势函数及近似不同,计算结果存在较大的差异。我们在表 7.18 中列出一些计算结果作为参考,此外,我们将这些实验报告值也列于表 7.18 中。在体模量的计算中,我们给出一个数值范围,可以看出,对于绝大部分晶体,体模量的实验值和计算值范围很吻合。此类晶体的线性热膨胀系数大约 7.0×10^{-6}/K,晶体硬度为 8～12GPa。

表 7.18　$R_2M_2O_7$ 烧绿石结构型晶体的晶格能,线性热膨胀系数,体模量和硬度

晶体	U /(kJ/Mol)	V_m /Å^3	u /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	B_m^{ref} /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$Y_2Sn_2O_7$	38177	139.5	454.3	7.5	161～205	209[15], 191[19]	8.99	10.2
$La_2Sn_2O_7$	37436	153.3	405.4	7.0	136～182	185[15]	7.86	9.2
$Pr_2Sn_2O_7$	37671	148.9	420.0	6.9	143～189		8.19	
$Nd_2Sn_2O_7$	37741	147.4	425.0	6.8	145～191		8.30	9.7
$Sm_2Sn_2O_7$	37878	145.1	433.3	6.8	149～195		8.50	
$Eu_2Sn_2O_7$	37962	143.7	438.5	6.8	152～198		8.62	
$Gd_2Sn_2O_7$	37995	142.8	441.6	6.7	153～199		8.69	10.1
$Tb_2Sn_2O_7$	38067	141.6	446.3	6.7	156～201	210[20]	8.81	
$Dy_2Sn_2O_7$	38093	140.5	450.1	6.7	160～203		8.89	
$Ho_2Sn_2O_7$	38181	139.5	454.3	6.7	161～205		8.99	10.5
$Er_2Sn_2O_7$	38221	138.6	457.7	6.6	163～206		9.07	
$Tm_2Sn_2O_7$	38275	137.6	461.6	6.6	165～208		9.16	
$Yb_2Sn_2O_7$	38315	136.8	465.0	6.6	167～210		9.24	
$Lu_2Sn_2O_7$	38339	136.3	467.1	6.6	169～211		9.29	10.8
$Y_2Ti_2O_7$	39225	128.7	505.8	7.6	169～227	229[32] 205[33]	10.28	12.1
$Sm_2Ti_2O_7$	38915	133.1	485.3	6.8	157～218	165[34]		
$Eu_2Ti_2O_7$	38910	132.8	486.4	6.8	159～219			
$Gd_2Ti_2O_7$	38949	132.1	490.1	6.8	160～220	176[35]	9.90	11.8
$Tb_2Ti_2O_7$	38990	130.7	495.2	6.8	164～222	175[36,37]		
$Dy_2Ti_2O_7$	39105	129.6	500.9	6.8	164～224			
$Ho_2Ti_2O_7$	39141	129.0	503.7	6.7	167～226			
$Er_2Ti_2O_7$	39232	128.0	508.8	6.7	168～229			

续表

晶体	U /(kJ/Mol)	V_m /Å^3	u /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	B_m^{ref} /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$Tm_2Ti_2O_7$	39234	127.3	511.6	6.7	171～230			
$Yb_2Ti_2O_7$	39099	126.2	514.3	6.8	169～231			
$Lu_2Ti_2O_7$	39365	125.7	519.9	6.7	174～234		10.61	12.6
$La_2Zr_2O_7$	37144	157.5	391.6	7.0	134～176	200[32], 167[37]	7.53	8.7
$Pr_2Zr_2O_7$	37339	152.7	405.9	6.9	142～183			
$Nd_2Zr_2O_7$	37799	152.4	411.6	6.9	142～183		8.10	9.2
$Sm_2Zr_2O_7$	37162	148.3	416.0	6.9	153～188			
$Eu_2Zr_2O_7$	37735	146.8	426.7	6.8	148～192			
$Gd_2Zr_2O_7$	37465	145.8	426.6	6.7	164～193			
$Y_2Mo_2O_7$	38551	133.9	477.9	7.3	171～215			
$Nd_2Mo_2O_7$	38028	144.0	438.4	6.8	147～197			
$Sm_2Mo_2O_7$	38200	141.3	448.8	6.8	151～201			
$Gd_2Mo_2O_7$	38313	138.5	459.2	6.7	159～207	154[38]		
$Tb_2Mo_2O_7$	38415	137.1	465.1	6.6	161～209	154[38]		
$Dy_2Mo_2O_7$	38548	135.6	471.9	6.6	163～212			

7.4　Ln_2O_2S 型晶体

稀土硫氧化物是一种高效率的发光材料，例如，Eu^{3+}：Y_2O_2S 已经用于彩电红粉和照明，掺 Tb^{3+} 的 Gd_2O_2S 和 La_2O_2S 可作为 X 射线的转换磷光体，也有人将它们做成单晶成为激光工作物质。这种晶体属于六角对称性，空间群为 $P\bar{3}m1$ (No. 164)[39,40]，每个晶胞中含有一个分子；Ln 的最近邻有 7 个配位体，其中 4 个是 O，3 个是 S；S 的配位数是 6，O 的配位数是 4(其中，3 个位于同一平面是，键长相等；另一个位于晶轴上，键长不相等)。根据结构，我们可以写出如下键子式方程：

$$Ln_2O_2S = Ln_{6/7}S + Ln_{6/7}O(1)_{3/2} + Ln_{2/7}O(2)_{1/2}$$

式中，O(1)为与稀土形成的三个化学键键长相等的氧；O(2)为化学键键长与它们不等的氧。在这类晶体中我们已经知道 La_2O_2S 晶体和 Y_2O_2S 晶体的折射率分别为 2.21 和 2.15，利用折射率可以近似求出 β 因子，β=0.083。在计算含有一个阳离子和多个阴离子的晶体的化学键参数时，一般首先固定阴离子的化合价，例如，

在这个晶体中首先确定 O 和 S 的化合价，−2 价，在保证键子式的电荷为电中性的原则下，再确定阳离子在各化学键中的呈现价。Ln-O 化学键中 Ln 呈现 7/2 价，因为一个配位体的化学键的化合价是 1/2，Ln 的配位数是 7。同理，Ln-S 化学键中 Ln 呈现 7/3 价。这样，根据稀土硫氧化物晶体的结构参数和理论计算公式可以计算出各类化学键的化学键参数，结果列于表 7.19。

表 7.19　Ln_2O_2S 型晶体中各个键子式的化学键参数，晶格能和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å³	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
La_2O_2S	La-O	2.423	0.1348	4.971	7222	402.0	197.3
	La-O	2.424	0.1348	4.978	2407	401.2	197.0
	La-S	3.037	0.0826	9.789	3146	88.9	54.6
Ce_2O_2S	Ce-O	2.364	0.1369	4.548	7365	448.2	219.8
	Ce-O	2.390	0.1367	4.699	2434	430.0	211.0
	Ce-S	3.047	0.0838	9.738	3137	89.2	54.7
Nd_2O_2S	Nd-O	2.366	0.1353	4.626	7360	440.3	216.0
	Nd-O	2.359	0. 1353	4.585	2459	445.3	218.4
	Nd-S	2.969	0.0827	9.140	3206	97.1	59.5
Sm_2O_2S	Sm-O	2.329	0.1357	4.408	7452	467.9	229.4
	Sm-O	2.326	0.1357	4.391	2487	470.1	230.5
	Sm-S	2.928	0.0828	8.579	3244	102.5	62.7
Gd_2O_2S	Gd-O	2.258	0.1374	3.980	7635	530.9	260.2
	Gd-O	2.699	0.1355	6.797	2207	269.6	132.6
	Gd-S	2.852	0.0836	8.019	3316	114.4	69.9
Y_2O_2S	Y-O	2.230	0.1384	3.808	7709	560.3	274.5
	Y-O	2.297	0.1377	4.162	2511	501.0	245.6
	Y-S	2.896	0.0840	8.340	3274	108.6	66.4
Tm_2O_2S	Tm-O	2.238	0.1369	3.900	7688	545.6	267.4
	Tm-O	2.265	0.1366	4.042	2539	521.4	255.6
	Tm-S	2.837	0.0832	7.944	3330	116.0	70.9

在体模量的计算中，偏离因子 $\Delta=0.83$，计算结果列于表 7.20。从表 7.20 中的结果可以看出晶体体模量和硬度都属于一般晶体，晶体的体模量与晶格能能量密度有很好的线性关系(图 7.9)，两种方法计算的晶体硬度非常一致。

表 7.20　Ln_2O_2S 型晶体的晶格能,线性热膨胀系数,体模量和硬度

晶体	U /(kJ/Mol)	V_m /Å^3	u /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
La_2O_2S	12775	98.52	215.3	10.6	93.1	4.69	4.5
Ce_2O_2S	12936	95.11	225.8	10.5	97.5	5.00	4.9
Nd_2O_2S	13025	91.77	235.6	10.3	101.8	5.23	5.1
Sm_2O_2S	13182	87.78	249.3	8.8	107.7	5.59	5.4
Gd_2O_2S	13158	85.59	255.2	8.7	110.4	5.72	5.6
Y_2O_2S	13494	81.21	275.8	10.9	119.0	6.34	6.2
Tm_2O_2S	13557	79.14	284.4	8.5	122.7	6.55	6.4

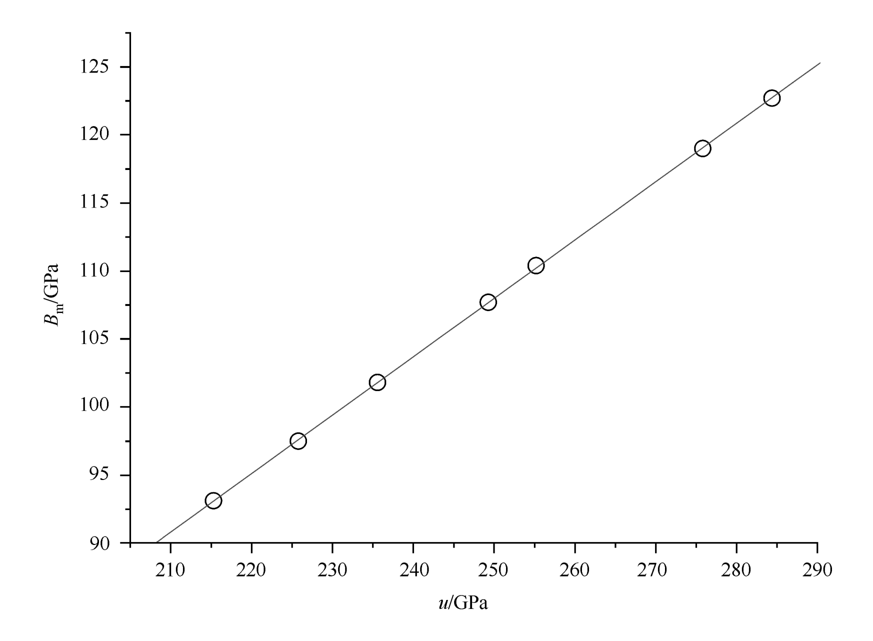


图 7.9　Ln_2O_2S 型晶体体模量和晶格能密度的关系图

7.5　LnOX(X=Cl,Br,I)型晶体

稀土卤氧化物晶体与 PbFCl 晶体同构,属于四方对称性,空间群为 $P4/nmm$(No.129),晶体的原胞中包含二个分子,Ln 有 9 个配位,其中 4 个是 O,5 个是 X(4 个 O 在同一平面上,键长相等;1 个 O 在轴上,与其他 4 个 O 相比,键长不同),O 的配位数是 4,X 的配位数是 5。这种晶体结构稳定,性能优良,是重要的发光材料基质之一,也是基础研究的重要模型化合物。X = Cl,Br 和 I 的晶体结构参数

分别列于表 7.21～表 7.23[39,40]。

表 7.21　LnOCl 型晶体的结构参数和键长(Å)

晶体	a	c	键型	d^{a}	配位数
LaOCl	4.119	6.883	La-O	2.396	4
			La-Cl(1)	3.146	1
			La-Cl(2)	3.184	4
CeOCl	4.080	6.831	Ce-O	2.375	4
			Ce-Cl(1)	3.122	1
			Ce-Cl(2)	3.155	4
PrOCl	4.051	6.810	Pr-O	2.368	4
			Pr-Cl(1)	3.133	1
			Pr-Cl(2)	3.116	4
NdOCl	4.018	6.782	Nd-O	2.351	4
			Nd-Cl(1)	3.120	1
			Nd-Cl(2)	3.092	4
SmOCl	3.982	6.721	Sm-O	2.296	4
			Sm-Cl(1)	3.092	1
			Sm-Cl(2)	3.120	4
EuOCl	3.965	6.695	Eu-O	2.286	4
			Eu-Cl(1)	3.080	1
			Eu-Cl(2)	3.107	4
GdOCl	3.950	6.672	Gd-O	2.278	4
			Gd-Cl(1)	3.069	1
			Gd-Cl(2)	3.096	4
TbOCl	3.927	6.645	Tb-O	2.265	4
			Tb-Cl(1)	3.057	1
			Tb-Cl(2)	3.079	4
DyOCl	3.911	6.620	Dy-O	2.256	4
			Dy-Cl(1)	3.045	1
			Dy-Cl(2)	3.066	4
HoOCl	3.893	6.602	Ho-O	2.247	4
			Ho-Cl(1)	3.037	1
			Ho-Cl(2)	3.053	4

续表

晶体	a	c	键型	d^{μ}	配位数
ErOCl	3.880	6.580	Er-O	2.239	4
			Er-Cl(1)	3.027	1
			Er-Cl(2)	3.043	4
YOCl	3.903	6.579	Y-O	2.284	4
			Y-Cl(1)	3.035	1
			Y-Cl(2)	3.005	4
BiOCl	3.891	7.369	Bi-O	2.314	4
			Bi-Cl(1)	3.500	1
			Bi-Cl(2)	3.071	4

表 7.22　LnOBr 型晶体的结构参数和键长(Å)

晶体	a	c	键型	d^{μ}	配位数
LaOBr	4.415	7.359	La-O	2.398	4
			La-Br(1)	3.466	1
			La-Br(2)	3.283	4
CeOBr	4.138	7.487	Ce-O	2.406	4
			Ce-Br(1)	3.526	1
			Ce-Br(2)	3.290	4
PrOBr	4.071	7.487	Pr-O	2.377	4
			Pr-Br(1)	3.526	1
			Pr-Br(2)	3.248	4
NdOBr	4.024	7.579	Nd-O	2.351	4
			Nd-Br(1)	3.647	1
			Nd-Br(2)	3.226	4
SmOBr	3.950	7.909	Sm-O	2.346	4
			Sm-Br(1)	3.796	1
			Sm-Br(2)	3.210	4
EuOBr	3.908	7.973	Eu-O	2.334	4
			Eu-Br(1)	3.827	1
			Eu-Br(2)	3.191	4

续表

晶体	a	c	键型	d^{a}	配位数
			Gd-O	2.341	4
GdOBr	3.895	8.116	Gd-Br(1)	3.896	1
			Gd-Br(2)	3.197	4
			Tb-O	2.348	4
TbOBr	3.891	8.219	Tb-Br(1)	3.945	1
			Tb-Br(2)	3.205	4
			Dy-O	2.338	4
DyOBr	3.867	8.219	Dy-Br(1)	3.945	1
			Dy-Br(2)	3.190	4
			Ho-O	2.326	4
HoOBr	3.832	8.241	Ho-Br(1)	3.956	1
			Ho-Br(2)	3.172	4
			Er-O	2.323	4
ErOBr	3.821	8.264	Er-Br(1)	3.967	1
			Er-Br(2)	3.167	4
			Tm-O	2.320	4
TmOBr	3.806	8.288	Tm-Br(1)	3.978	1
			Tm-Br(2)	3.161	4
			Yb-O	2.316	4
YbOBr	3.780	8.362	Yb-Br(1)	4.014	1
			Yb-Br(2)	3.153	4
			Lu-O	2.314	4
LuOBr	3.770	8.387	Lu-Br(1)	4.026	1
			Lu-Br(2)	3.150	4
			Y-O	2.328	4
YOBr	3.838	8.241	Y-Br(1)	3.956	1
			Y-Br(2)	3.175	4

表 7.23　LnOI 晶体的结构参数和键长(Å)

晶体	a	c	键型	d^{μ}	配位数
LaOI	4.144	9.126	La-O	2.411	4
			La-I(1)	4.791	1
			La-I(2)	3.477	4
SmOI	4.008	9.192	Sm-O	2.310	4
			Sm-I(1)	5.102	1
			Sm-I(2)	3.353	4
EuOI	3.993	9.186	Eu-O	2.303	4
			Eu-I(1)	5.098	1
			Eu-I(2)	3.344	4
TmOI	3.887	9.166	Tm-O	2.256	4
			Tm-I(1)	5.087	1
			Tm-I(2)	3.279	4
YbOI	3.870	9.161	Yb-O	2.249	4
			Yb-I(1)	5.084	1
			Yb-I(2)	3.268	4

根据晶体结构参数,这类晶体的键子式方程通式如下:

$$LnOX = Ln_{4/9}O + Ln_{1/9}X(1)_{1/5} + Ln_{4/9}X(2)_{4/5}$$

式中,X(1)为位于对称轴上的卤离子;X(2)为同一平面上的 4 个卤离子。阳离子呈现价的计算方法和 Ln_2O_2S 型晶体相同,Ln 离子在 Ln-O 化学键中呈现的化合价是 9/2 价,在 Ln-X 化学键中呈现的化合价是 9/5 价。我们按照复杂晶体化学键理论,重点计算了 LnOCl 型、LaOBr 型和 LaOI 型晶体中各个化学键的化学键参数和物理参数,结果列于表 7.24。各个晶体的晶格能,线性热膨胀系数,体模量和硬度的计算结果列于表 7.25。计算体模量时,偏离因子 Δ=0.50。

表 7.24　LnOX 型晶体中各个键子式的化学键参数,晶格能和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å³	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
LaOCl	La-O	2.383	0.0797	3.6449	5762	656.3	387.6
	La-Cl	3.201	0.0267	8.8342	784	36.8	33.2
	La-Cl	3.138	0.0266	8.3228	199	39.8	35.7

续表

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /$Å^3$	U^{μ} /(kJ/mol)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
CeOCl	Ce-O	2.364	0.0798	3.5532	5799	667.5	400.1
	Ce-Cl	3.180	0.0267	8.6489	789	37.8	34.1
	Ce-Cl	3.103	0.0265	8.0357	201	41.6	37.3
PrOCl	Pr-O	2.367	0.0788	3.6183	5793	664.6	392.6
	Pr-Cl	3.116	0.0262	3.2548	802	40.3	36.2
	Pr-Cl	3.128	0.0262	8.3505	200	39.7	35.7
NdOCl	Nd-O	2.336	0.0798	3.4289	5854	708.5	418.4
	Nd-Cl	3.141	0.0266	8.3378	797	39.7	35.6
	Nd-Cl	3.082	0.0265	7.8768	202	42.7	38.2
SmOCl	Sm-O	2.296	0.0804	3.2334	5934	761.8	449.9
	Sm-Cl	3.120	0.0268	8.1136	801	41.0	36.8
	Sm-Cl	3.092	0.0267	7.8971	202	42.5	38.0
EuOCl	Eu-O	2.286	0.0804	3.1911	5954	774.6	457.0
	Eu-Cl	3.107	0.0267	8.0118	804	41.7	37.4
	Eu-Cl	3.080	0.0267	7.8047	203	43.1	38.6
GdOCl	Gd-O	2.284	0.0803	3.1859	5958	776.4	458.5
	Gd-Cl	3.098	0.0267	7.9503	806	42.1	37.7
	Gd-Cl	3.036	0.0265	7.4825	205	45.5	40.6
HoOCl	Ho-O	2.247	0.0805	3.0316	6035	826.4	488.0
	Ho-Cl	3.053	0.0266	7.6041	816	44.6	39.8
	Ho-Cl	3.037	0.0266	7.4852	205	45.5	40.6
YOCl	Y-O	2.283	0.0789	3.2489	5960	761.6	449.8
	Y-Cl	3.002	0.0259	7.3866	828	46.5	41.5
	Y-Cl	3.038	0.0260	7.6556	205	44.4	39.7
LaOBr	La-O	2.400	0.0810	3.6545	5730	650.8	384.4
	La-Br	3.301	0.0267	9.5090	764	33.4	30.2
	La-Br	3.494	0.0282	11.2764	182	26.8	24.5
LaOI	La-O	2.411	0.0833	3.5928	5709	659.6	389.6
	La-I	3.477	0.0292	10.7760	731	28.2	25.7
	La-I	4.335	0.0338	20.8839	151	12.0	11.8

表 7.25　LnOX 型晶体的晶格能，线性热膨胀系数，体模量和硬度

晶体	U /(kJ/Mol)	V_m /Å^3	u /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
LaOCl	6746	58.24	192.3	16.7	61.2	4.17	2.4
CeOCl	6746	56.85	198.2	16.5	63.0	4.33	2.6
PrOCl	6795	55.85	202.0	16.3	64.3	4.43	2.5
NdOCl	6853	54.95	207.0	16.4	65.8	4.55	2.7
SmOCl	6937	53.29	216.1	16.2	68.6	4.79	2.9
EuOCl	6961	52.62	219.6	16.2	69.7	4.89	2.9
GdOCl	6970	52.03	222.4	16.1	70.6	4.96	3.0
HoOCl	7056	50.03	234.1	15.9	74.3	5.27	3.2
YOCl	6993	50.20	231.2	15.8	73.5	5.20	3.0
LaOBr	6675	63.93	173.3	17.3	55.1	3.72	1.6
LaOI	6590	78.36	139.6	18.6	44.4	3.05	1.1

该晶体的体模量较小，线性热膨胀系数很大，硬度较小。晶体的体模量与晶格能能量密度有很好的线性关系。

7.6　ABO_3 型晶体

7.6.1　正交晶系 ABO_3 型晶体

ABO_3 型晶体中，具有正交对称性结构，空间群为 Pnma(No.62)的晶体较多。在这类晶体中，每个单胞包含有 4 个分子式量，共 20 个原子。A 格位的离子半径较大，与 8 个 O 成键，B 格位的离子半径较小，与 6 个 O 成键；O 有两种格位，O(1)与 4 个阳离子配位，O(2)与 5 个阳离子配位，晶体的键子式方程通式为

$$\begin{aligned} ABO_3 &= ABO(1)O(2)_2 \\ &= A_{1/8}O(1)_{1/4} + A_{1/8}O(1')_{1/4} \\ &\quad + A_{1/4}O(2)_{2/5} + A_{1/4}O(2')_{2/5} + A_{1/4}O(2'')_{2/5} \\ &\quad + B_{1/3}O(1)_{1/2} + B_{1/3}O(2)_{2/5} + B_{1/3}O(2')_{2/5} \end{aligned}$$

式中，O(1) 和 O(2)中带撇(′和″)的标记表示格位相同但键长不等的化学键。

这种晶体通常有两种形式，即 $A^{+2}B^{+4}O_3$ 型和 $A^{+3}B^{+3}O_3$ 型，我们选取 $CaTiO_3$ 和 $LaTiO_3$ 作为例子，对化学键参数进行计算并给出详细结果。对于 $A^{+2}B^{+4}O_3$ 型晶体，体模量的偏离因子 Δ=0.65；对于 $A^{+3}B^{+3}O_3$ 型晶体，体模量的偏离因子 Δ=0.95。$CaTiO_3$ 和 $LaTiO_3$ 的计算结果分别列于表 7.26 和表 7.27。

表 7.26 $CaTiO_3$ 晶体的化学键参数,线性热膨胀系数和体模量

键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	α^{μ} /(10^{-6}/K)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
Ca-O(1)	2.201	0.1925	3.4388	373	16.1	180.2	141.5
Ca-O(1′)	2.485	0.1844	4.9490	339	18.1	113.6	89.8
Ca-O(2)	2.404	0.1144	4.4807	731	18.2	135.4	100.9
Ca-O(2′)	2.639	0.1112	5.9273	678	19.9	94.9	71.1
Ca-O(2″)	2.654	0.1110	6.0290	674	20.0	92.9	69.6
Ti-O(1)	1.969	0.1805	2.4619	4482	4.0	1511.4	548.1
Ti-O(2)	1.954	0.1169	2.4061	4944	4.0	1705.9	616.7
Ti-O(2′)	1.960	0.1168	2.4283	4932	4.0	1686.4	609.6

晶体的晶格能：U=17152 (kJ/mol)

晶体的体模量：B_m=141.3 (GPa)

晶体的硬度：H_{v1} =10.85 (GPa)，H_{v2} =9.3 (GPa)

晶体的线性热膨胀系数：α=12.4 (10^{-6}/K)

表 7.27 $LaTiO_3$ 晶体的化学键参数,线性热膨胀系数和体模量

键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	α^{μ} /(10^{-6}/K)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
La-O(1)	2.431	0.1261	2.6623	747	8.9	256.9	171.1
La-O(1′)	2.555	0.1251	5.4128	717	9.4	220.1	141.8
La-O(2)	2.455	0.0751	4.8018	1586	9.1	274.3	167.7
La-O(2′)	2.683	0.0743	6.2677	1476	10.0	195.5	119.8
La-O(2″)	2.771	0.0741	6.9049	1437	10.4	172.8	106.0
Ti-O(1)	2.028	0.2301	2.7068	2509	6.4	769.7	342.5
Ti-O(2)	2.032	0.1519	2.7228	2720	6.5	829.3	367.7
Ti-O(2′)	2.044	0.1516	2.7714	2708	6.6	811.2	359.7

晶体的晶格能：U=13900(kJ/mol)

晶体的体模量：B_m=182.5 (GPa)

晶体的硬度：H_{v1} =9.83 (GPa)，H_{v2} =9.4 (GPa)

晶体的线性热膨胀系数：α=8.3 (10^{-6}/K)

其他各种 ABO_3 型晶体的化学键参数都用这种方法计算,具体结果列于表7.28。

表 7.28　正交型 ABO_3 晶体的化学键参数，晶格能，线性热膨胀系数，体模量和硬度

晶体	U /(kJ/Mol)	V_m /Å^3	u /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$CaTiO_3$	17152	55.86	509.8	12.4	141.3	10.85	9.3
$CaVO_3$	17372	53.53	538.7	12.5	148.9	11.47	10.2
$CaNbO_3$	16984	58.39	482.9	12.4	133.8	10.13	8.6
$CaZrO_3$	16414	64.56	422.1	12.6	117.6	8.77	7.1
$CaSnO_3$	16601	62.11	443.7	12.5	123.5	9.27	7.6
$SrHfO_3$	16404	67.43	403.9	11.9	111.8	8.11	6.8
$SrSnO_3$	16572	65.65	419.0	12.2	115.8	8.46	7.3
$SrZrO_3$	16297	68.94	392.4	12.3	108.7	7.86	6.5
$MgSiO_3$	18447	40.54	755.4	13.6	210.0	17.71	15.6
$LaTiO_3$	13900	62.43	369.6	8.3	182.5	9.83	9.4
$LaVO_3$	14024	60.50	384.8	8.2	189.9	9.60	10.1
$LaCrO_3$	14081	58.60	398.9	8.2	195.5	9.95	10.6
$LaMnO_3$	13996	61.17	379.8	8.3	187.5	9.41	9.8
$LaFeO_3$	13980	60.72	382.2	8.3	188.5	9.46	10.0
$LaGaO_3$	14050	58.91	395.9	8.3	195.0	9.85	10.6
$LaInO_3$	13499	69.83	320.9	8.3	159.1	7.71	7.9

由表 7.28 中的结果可以看出，晶体的体模量和硬度都在正常晶体范围内，$A^{+2}B^{+4}O_3$ 型晶体的热膨胀系数比 $A^{+3}B^{+3}O_3$ 型晶体稍大，每类晶体的体模量与晶格能密度都有很好的线性关系(图 7.10)，在晶格能密度相同时，$A^{+3}B^{+3}O_3$ 型晶体有更大的体模量和硬度。

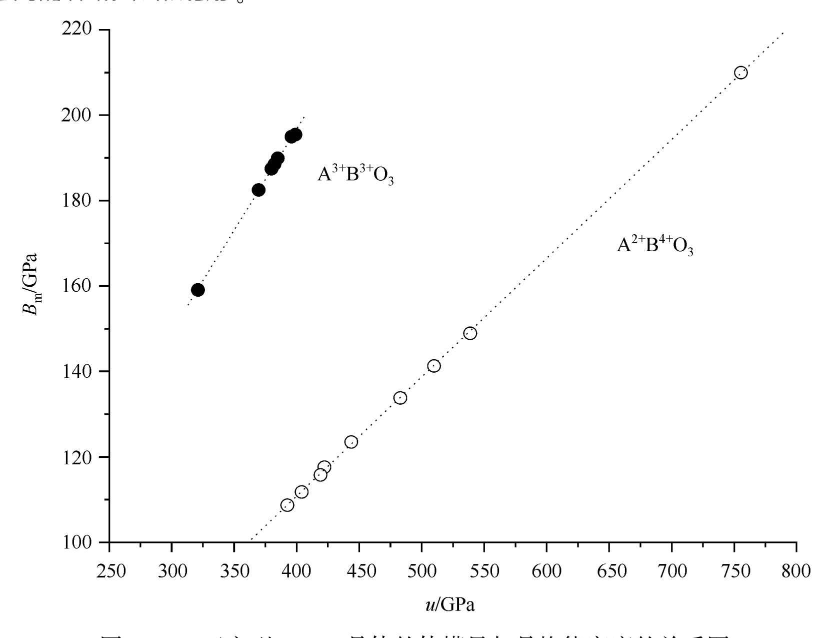


图 7.10　正交型 ABO_3 晶体的体模量与晶格能密度的关系图

7.6.2　立方晶系 ABO_3 型晶体

立方晶系 ABO_3 型晶体是一类很重要的结构材料，与晶体的电磁性质，弹性和传输性质结合密切[41~45]，所以，ABO_3 型晶体引起了物理学家和材料学家的注意。晶体材料的这些性质不仅依赖于化合物的组成，也依赖于A离子和B离子的化学性质，结构相变等。晶体的空间群为 $Pm\bar{3}m$(No. 221)，每个晶胞中包含一个分子，其中，A离子与12个O离子配位，B离子与6个O离子配位。根据晶体结构，晶体的键子式方程可以写成如下形式：

$$ABO_3 = AO_2 + BO$$

根据晶体化学键的介电理论，能够计算各个晶体的化学键参数，$A^{2+}B^{4+}O_3$ 型晶体的化学键参数的计算结果列于表7.29，$A^{3+}B^{3+}O_3$ 型晶体的化学键参数的计算结果列于表7.30。在晶体体模量的计算中，根据六配位与十二配位的体模量比($\theta = B_6/B_{12}$)，$A^{3+}B^{3+}O_3$ 型晶体的 $\Delta=0.89$，$A^{2+}B^{4+}O_3$ 型晶体的 $\Delta=0.61$。各个晶体的计算结果列于表7.31。

表7.29　$A^{2+}B^{4+}O_3$ 型晶体的化学键参数，线性热膨胀系数和体模量

晶体	键型	d^μ /Å	f_c^μ	v_b^μ /Å³	U^μ /(kJ/mol)	α^μ /(10^{-6}/K)	u^μ /GPa	B^μ /GPa
$CaSiO_3$	Ca-O	2.522	0.0451	3.2124	2575	30.4	110.8	225.6
	Si-O	1.783	0.1249	1.1358	17123	4.8	4170.9	1521.4
$CaSnO_3$	Ca-O	2.772	0.0441	4.2657	2383	33.1	77.3	157.7
	Sn-O	1.960	0.1240	1.5079	15984	5.3	2932.7	1070.0
$CaTiO_3$	Ca-O	2.682	0.0444	3.8697	2448	32.1	87.5	178.4
	Ti-O	1.898	0.1241	1.3699	16368	3.9	3305.7	1206.0
$CaZrO_3$	Ca-O	2.843	0.0440	4.6008	2333	33.9	70.1	143.1
	Zr-O	2.010	0.1240	1.6259	15685	3.7	2669.0	973.8
$SrSnO_3$	Sr-O	2.846	0.0439	4.6184	2331	27.7	69.8	142.5
	Sn-O	2.013	0.1240	1.6343	15668	3.7	2652.4	967.8
$SrTiO_3$	Sr-O	2.760	0.0442	4.2113	2391	30.4	78.5	160.1
	Ti-O	1.952	0.1240	1.4898	16032	4.0	2977.3	1086.2
$SrZrO_3$	Sr-O	2.935	0.0438	5.0658	2272	32.2	62.0	126.7
	Zr-O	2.076	0.1241	1.7927	15307	3.8	2362.3	862.0
$SrVO_3$	Sr-O	2.717	0.0443	4.0178	2423	30.0	83.4	170.1
	V-O	1.921	0.1240	1.4200	16224	4.0	3161.0	1153.2

续表

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	α^{μ} /(10^{-6}/K)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$SrNbO_3$	Sr-O	2.845	0.0439	4.6139	2332	31.7	69.9	142.7
	Nb-O	2.012	0.1239	1.6320	15674	3.7	2657.2	969.5
$SrHfO_3$	Sr-O	2.909	0.0438	4.9301	2289	31.9	64.2	131.1
	Hf-O	2.057	0.1241	1.7431	15414	3.1	2446.5	892.7
$BaTiO_3$	Ba-O	2.842	0.0440	4.5959	2334	27.7	70.3	143.5
	Ti-O	2.009	0.1240	1.6235	15691	4.2	2674.0	975.7
$BaZrO_3$	Ba-O	2.964	0.0438	5.2140	2253	28.8	59.8	122.2
	Zr-O	2.096	0.1242	1.8438	15195	3.9	2280.0	832.0
$BaNbO_3$	Ba-O	2.856	0.0439	4.6655	2324	27.8	68.9	140.6
	Nb-O	2.020	0.1240	1.6507	15627	3.7	2619.2	955.7
$BaSnO_3$	Ba-O	2.916	0.0438	4.9664	2284	28.4	63.6	129.9
	Sn-O	2.062	0.1241	1.7561	15385	3.8	2423.8	884.5
$BaPbO_3$	Ba-O	3.013	0.0437	5.4779	2222	29.2	56.1	114.7
	Pb-O	2.131	0.1244	1.9381	15003	3.2	2141.7	781.6

表 7.30　$A^{3+}B^{3+}O_3$ 型晶体的化学键参数，线性热膨胀系数和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	α^{μ} /(10^{-6}/K)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$LaTiO_3$	La-O	2.772	0.0294	4.2657	5311	17.2	172.2	283.0
	Ti-O	1.960	0.1604	1.5079	9026	6.4	1656.1	740.9
$LaCoO_3$	La-O	2.701	0.0294	3.9473	5426	16.7	190.1	312.3
	Co-O	1.910	0.1610	1.3958	9200	6.2	1823.6	815.7
$LaVO_3$	La-O	2.765	0.0294	4.2332	5322	17.1	173.9	285.7
	V-O	1.955	0.1605	1.4963	9043	6.4	1672.0	748.0
$LaCrO_3$	La-O	2.758	0.0294	4.2009	5333	17.1	175.6	288.5
	Cr-O	1.950	0.1606	1.4848	9060	6.4	1688.2	755.2
$LaFeO_3$	La-O	2.776	0.0294	4.2852	5305	17.2	171.3	281.5
	Fe-O	1.963	0.1604	1.5152	9016	6.4	1646.3	736.5
$LaAlO_3$	La-O	2.695	0.0294	3.9190	5435	16.7	191.8	315.1
	Al-O	1.905	0.1611	1.3841	9217	7.9	1842.4	824.1

续表

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	α^{μ} /(10^{-6}/K)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$PrCoO_3$	Pr-O	2.673	0.0294	3.8248	5473	16.6	197.9	325.0
	Co-O	1.890	0.1613	1.3521	9271	6.2	1897.0	848.5
$NdCoO_3$	Nd-O	2.666	0.0294	3.7946	5485	16.5	200.0	328.5
	Co-O	1.885	0.1614	1.3413	9289	6.1	1916.0	857.0
$NdCrO_3$	Nd-O	2.751	0.0294	4.1687	5345	17.0	177.4	291.5
	Cr-O	1.945	0.1606	1.4733	9078	6.4	1705.2	762.8
$SmCoO_3$	Sm-O	2.652	0.0294	3.7346	5506	16.4	204.0	335.1
	Co-O	1.875	0.1616	1.3199	9326	6.1	1954.8	874.3
$PrVO_3$	Pr-O	2.751	0.0294	4.1687	5343	17.1	177.3	291.3
	V-O	1.945	0.1606	1.4733	9078	6.4	1704.7	762.6

表 7.31　立方晶系 ABO_3 型晶体的化学键参数，晶格能，线性热膨胀系数，体模量和硬度

晶体	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u_{tot} /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	B_m^{ref} /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$CaSiO_3$	19698	45.38	720.6	21.9	256.4	275[46], 232[47]	14.07	10.8
$CaSnO_3$	18367	60.24	506.1	23.9	179.9	163[48]	9.19	6.5
$CaTiO_3$	18816	54.66	571.4	22.7	203.2	212[49], 177[49]	10.64	7.8
$CaZrO_3$	18018	64.96	460.4	23.8	163.5	154.9[50]	8.20	5.7
$SrSnO_3$	17999	65.23	458.0	19.3	162.6	164.1[51]	8.15	5.7
$SrTiO_3$	18423	59.47	514.2	21.6	182.7	184[52], 178.8[49]	9.37	6.7
$SrZrO_3$	17579	71.55	407.8	22.7	144.8	151.2[51],	7.10	4.8
$SrVO_3$	18647	56.73	545.6	21.3	193.8	181.5[51]	10.06	7.3
$SrNbO_3$	18006	65.16	458.7	22.0	162.9	173.5[51]	9.08	5.7
$SrHfO_3$	17703	69.62	422.1	22.3	149.8		7.39	5.0
$BaTiO_3$	18025	64.89	461.1	20.0	163.7	195[53], 160[53,54]	8.22	5.7
$BaZrO_3$	17448	73.63	393.4	20.5	139.6		6.78	4.5
$BaNbO_3$	17951	65.89	452.2	19.8	160.6		8.03	5.6

续表

晶体	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u_{tot} /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	B_m^{ref} /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$BaSnO_3$	17669	70.13	418.2	20.2	148.5		7.31	5.0
$BaPbO_3$	17225	77.36	369.6	20.6	131.2		6.31	4.1
$LaTiO_3$	14337	60.24	395.1	13.6	313.2		9.21	9.4
$LaCoO_3$	14626	55.74	435.6	13.2	345.4		10.35	10.7
$LaVO_3$	14365	59.78	398.9	13.6	316.2		9.32	9.6
$LaCrO_3$	14393	59.32	402.8	13.5	319.3		9.43	9.7
$LaFeO_3$	14321	60.51	392.9	13.6	311.4		9.15	9.4
$LaAlO_3$	14652	55.33	439.6	13.8	348.6		10.47	10.9
$PrCoO_3$	14744	54.01	453.2	13.1	359.5		10.86	11.3
$PrVO_3$	14421	58.86	406.7	13.5	322.4		9.54	9.8
$NdCoO_3$	14774	53.59	457.6	13.1	363.1		10.99	11.4
$NdCrO_3$	14421	58.86	406.7	13.5	322.4	338[55]	9.54	9.8
$SmCoO_3$	14834	52.73	467.0	13.0	370.4		11.25	11.7

从表 7.31 中的结果可以发现，$A^{2+}B^{4+}O_3$ 型晶体中，体模量的计算结果和实验结果符合得很好，如 $CaSiO_3$ 晶体，体模量的测量结果是 275[39] 和 232GPa[40]，我们的计算结果是 256.4GPa；$SrTiO_3$ 晶体，体模量的测量结果是 184[10] 和 178.8GPa[11]，我们的计算结果是 182.7GPa。$A^{3+}B^{3+}O_3$ 型晶体由于没有找到实验结果，尚不能进行比较。$A^{2+}B^{4+}O_3$ 型和 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 型晶体的体模量和晶格能密度都有很好的线性关系，且与分子体积呈指数关系(图 7.11 和图 7.12)。我们还可以发现，晶体中 B 离子多面体的体模量很大，在晶体压缩时基本上呈刚性。晶体的体模量主要取决于 A 离子多面体的体模量。对于晶体的化学键性质，A-O 键和 B-O 键的共价性都随着阳离子化合价的增加而减小，例如，A^{2+}-O 键的共价性为 0.04，A^{3+}-O 键的共价性是 0.03；B^{3+}-O 键的共价性是 0.16，B^{4+}-O 键的共价性是 0.12。

7.6.3 三角晶系 ABO_3 型晶体

硼酸盐晶体 MBO_3(M＝Sc, Ti, V, Cr, Fe, Lu, Yb, In, Al)具有优良的光学性质，如 Cr^{3+}:$ScBO_3$ 晶体是近红外调谐激光器的材料，Tb^{3+}:$InBO_3$ 晶体是用于阴极射线管的发光材料，在彩色电视和探测器中有重要应用[56～58]。该种晶体是方解石结构，空间群为 $R\bar{3}c$(No.167)，Z＝6；每个 M 离子与 6 个 O 离子配位，点对称性为 D_{3d}，B 离子处于三角平面的中心，点对称性是 D_3，与 3 个 O 离子配位；每个晶

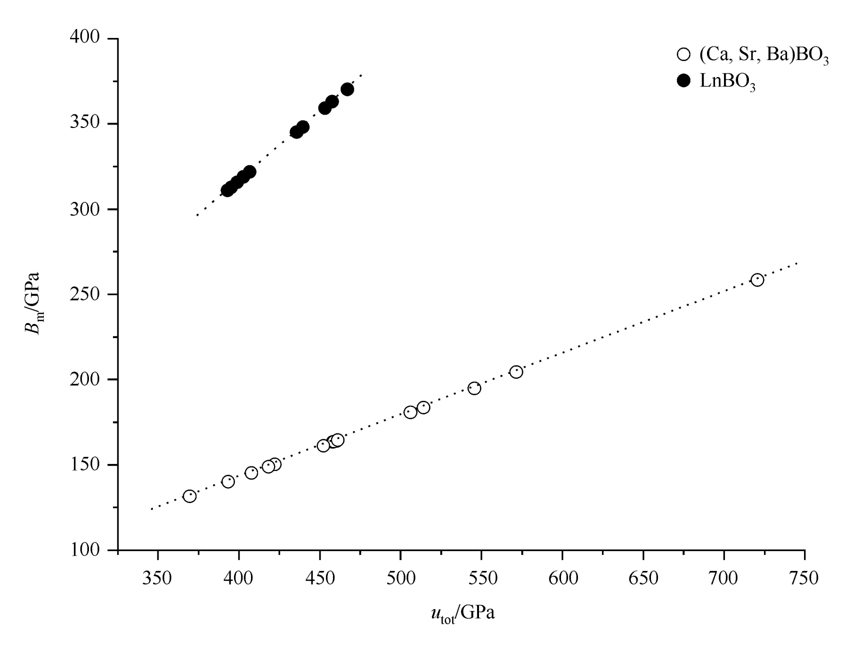


图 7.11　立方晶系 ABO_3 型晶体的体模量与晶格能密度的关系图

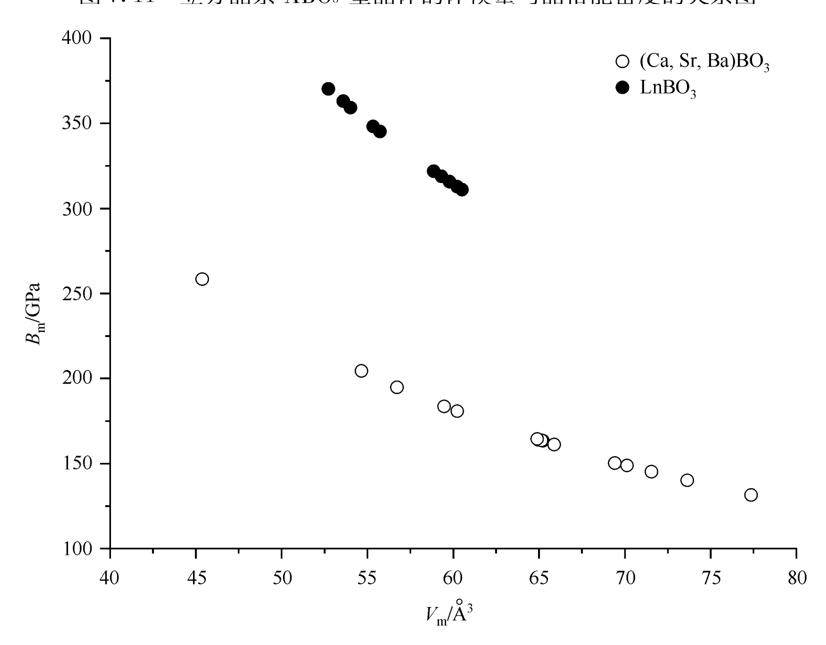


图 7.12　立方晶系 ABO_3 型晶体的体模量与分子体积的关系图

胞中包含 6 个分子。根据晶体结构，晶体的键子式方程可以写成如下形式

$$ABO_3 = AO_2 + BO$$

根据晶体化学键的介电理论，可以计算 MBO_3 型晶体的化学键参数和化学键的一些物理参数，计算结果列于表 7.32，晶体的晶格能，线性热膨胀系数，体模量和硬度的计算结果列于表 7.33。在计算体模量时，偏离因子 $\Delta=0.80$。

表 7.32　MBO_3 型晶体的化学键参数，线性热膨胀系数和体模量

晶体	键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	α^{μ} /(10^{-6}/K)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
$ScBO_3$	Sc-O	2.120	0.2301	7.2832	6718	6.48	255.3	122.2
	B-O	1.375	0.6850	1.9871	10579	2.76	2946.7	504.5
$TiBO_3$	Ti-O	2.063	0.2314	6.8016	6860	6.28	279.1	133.5
	B-O	1.394	0.6805	2.0985	10486	2.81	2766.0	474.5
VBO_3	V-O	2.001	0.2352	6.2041	7022	6.07	313.3	149.6
	B-O	1.372	0.6835	1.9999	10598	2.75	2933.2	502.2
$CrBO_3$	Cr-O	1.996	0.2355	6.1586	7036	6.05	316.2	151.0
	B-O	1.372	0.6835	2.0002	10598	2.75	2932.7	502.0
$FeBO_3$	Fe-O	2.028	0.2335	6.4608	6951	6.16	297.7	142.3
	B-O	1.379	0.6834	2.0005	10598	2.75	2932.2	502.0
$LuBO_3$	Lu-O	2.241	0.2267	8.4564	6435	5.22	210.6	101.0
	B-O	1.370	0.6883	1.9321	10600	2.74	3036.7	519.4
$YbBO_3$	Yb-O	2.244	0.2262	8.5129	6428	5.24	209.0	100.3
	B-O	1.378	0.6868	1.9713	10560	2.77	2965.0	507.5
$InBO_3$	In-O	2.157	0.2289	7.6345	6629	5.92	240.3	115.1
	B-O	1.380	0.6851	1.9993	10552	2.77	2921.4	500.3
$AlBO_3$	Al-O	1.923	0.2391	5.5609	7236	7.39	360.1	171.8
	B-O	1.380	0.6809	2.0551	10559	2.77	2844	487.4

表 7.33　三角晶系 MBO_3 型晶体的化学键参数，晶格能，线性热膨胀系数，体模量和硬度

晶体	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u_{tot} /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$ScBO_3$	17297	49.66	578.2	5.24	134.4	20.73	17.4
$TiBO_3$	17346	47.11	611.3	5.13	147.7	21.83	18.0
VBO_3	17620	43.22	676.8	4.96	165.8	24.61	20.4
$CrBO_3$	17633	42.95	681.5	4.95	167.4	24.80	20.5
$FeBO_3$	17548	44.77	650.7	5.02	157.4	23.60	19.6
$LuBO_3$	17035	56.54	500.1	4.40	110.1	17.83	15.1
$YbBO_3$	16988	56.99	494.8	4.41	109.4	17.55	14.9
$InBO_3$	17181	51.80	550.6	4.87	126.4	19.62	16.5
$AlBO_3$	17796	39.53	747.3	5.85	191.1	27.36	22.4

在 ABO_3 型晶体化学键参数和物理参数的计算中，我们可以看到具有同样组成的晶体，结构不同使物理参数发生改变，如体模量，硬度和热膨胀系数等。当然，物理参数也依赖于 A 和 B 的化合价，所以，晶体的性质不仅依赖于晶体结构，也依赖于晶体的组成及它们的性质。我们以晶体的体模量为例来说明这种关系，首先研究体模量与晶格能密度的关系，如图 7.13 所示。我们可以发现，晶体结构相同时，$A^{3+}B^{3+}O_3$ 型晶体的体模量比 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 型晶体大；组成相同时，立方结构的体模量比正交结构的体模量大，三角结构的体模量更小。这一结果充分体现晶体结构和组成对晶体性质的影响。

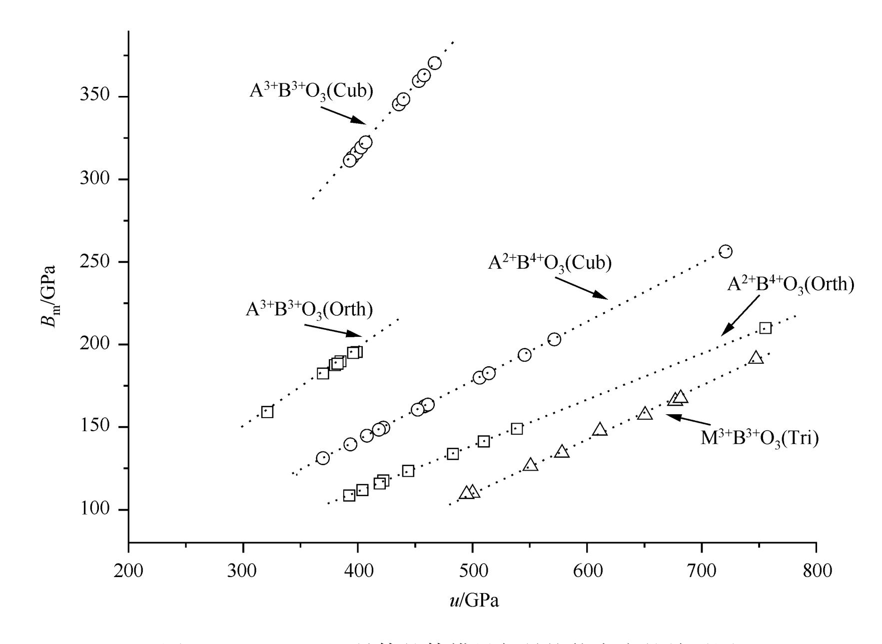


图 7.13　ABO_3 型晶体的体模量与晶格能密度的关系图

7.7　$Ca_4LnO(BO_3)_3$(Ln＝La，Sm，Gd，Lu，Y)型晶体

硼酸盐晶体，如 BaB_2O_4，LiB_3O_5，$YAl_3(BO_3)_4$ 晶体等是一类重要的非线性光学晶体，具有很好的二阶非线性光学张量系数[59～61]。然而，$Ga_4LnO(BO_3)_3$ 型晶体需要用熔盐法生长晶体，且长出大晶体十分困难。近来，人们已经合成一种用提拉法生长大晶体的系列稀土钙硼酸盐晶体 $Ca_4LnO(BO_3)_3$(Ln＝La，Sm，Gd，Lu，Y)，并且得到详细的晶体结构[62～65]，空间群为 Cm(No. 8)，Z＝2。研究表明这种晶体具有非常好的二阶和三阶非线性光学性质，同时晶体具有很好的化学性质，力学性质和导热性质。现将已有单晶结构的晶体的结构数据列于表 7.34。

表 7.34　$Ca_4LnO(BO_3)_3$（Ln＝La,Sm,Gd,Lu,Y)型晶体的结构数据

晶体	a/Å	b/Å	c/Å	α	β	γ
$Ca_4LaO(BO_3)_3$	8.183	16.11	3.623	90	101.36	90
$Ca_4SmO(BO_3)_3$	8.114	16.061	3.579	90	101.38	90
$Ca_4GdO(BO_3)_3$	8.104	16.03	3.5584	90	101.25	90
$Ca_4LuO(BO_3)_3$	8.055	15.986	3.511	90	101.12	90
$Ca_4YO(BO_3)_3$	8.069	16.005	3.5257	90	101.17	90

晶体中 Ln 离子有一种格位，Ca 离子有两种格位，Ca(1) 和 Ca(2)，这三种格位的离子都与 6 个近邻的 O 配位；B 离子也有两种格位，B(1) 和 B(2)，它们与 3 个近邻的 O 配位；O 离子有六种格位，除了 O(6)是 3 配位，其他 O 离子都是 4 配位。根据晶体结构，可以写出如下键子式方程

$$
\begin{aligned}
Ca_4LnO(BO_3)_3 &= Ca(1)_2Ca(2)_2LnB(1)B(2)_2O(1)O(2)_2O(3)_2O(4)_2O(5)_2O(6) \\
&= Ln_{1/6}O(1)_{1/4} + Ln_{1/6}O(1')_{1/4} + Ln_{1/3}O(2)_{1/2} + Ln_{1/6}O(6)_{1/3} \\
&\quad + Ln_{1/6}O(6')_{1/3} + Ca(1)_{1/3}O(1)_{1/2} + Ca(1)_{1/3}O(3)_{1/2} \\
&\quad + Ca(1)_{1/3}O(4)_{1/2} + Ca(1)_{1/3}O(4')_{1/2} + Ca(1)_{1/3}O(5)_{1/2} \\
&\quad + Ca(1)_{1/3}O(5')_{1/2} + Ca(2)_{1/3}O(2)_{1/2} + Ca(2)_{1/3}O(2')_{1/2} \\
&\quad + Ca(2)_{1/3}O(3)_{1/2} + Ca(2)_{1/3}O(3')_{1/2} + Ca(2)_{1/3}O(4)_{1/2} \\
&\quad + Ca(2)_{1/3}O(5)_{1/2} + B(1)_{2/3}O(5)_{1/2} + B(1)_{1/3}O(6)_{1/3} \\
&\quad + B(2)_{2/3}O(2)_{1/2} + B(2)_{2/3}O(3)_{1/2} + B(2)_{2/3}O(4)_{1/2}
\end{aligned}
$$

式中，标记(′)的 O 表示与没有标记的 O 的格位相同，键长不等。该晶体共有 22 种化学键，结构相当复杂，我们同样可以用复杂晶体化学键的介电理论研究晶体的化学键参数和有关物理性质。为了简化起见，我们只将 $Ca_4LaO(BO_3)_3$ 晶体的化学键参数的具体结果列于表 7.35，其余的晶体从略。在计算体模量时，利用 $\theta=\overline{B(Ln)}/\overline{B(Ca)}$，取 $\Delta=0.90$。各晶体的晶格能，线性热膨胀系数，体模量和硬度等计算结果列于表 7.36。

从表 7.35 和表 7.36 中的结果可以看出，BO_3 集团具有较大的体模量和硬度，在晶体受到压缩时几乎不改变，呈现刚性，故晶体的压缩性主要由 CaO_6 和 LnO_6 集团决定。$Ca_4YO(BO_3)_3$ 晶体的线性热膨胀系数已经被测定为 $10\times10^{-6}K^{-1}$[66]，我们的计算结果是 $9.4\times10^{-6}K^{-1}$，两者符合得很好。该类晶体实验上只报道了 $Ca_4GdO(BO_3)_3$ 晶体的莫氏硬度为 6.5[67]，相当于微观硬度 8GPa 左右，与我们的计算结果相一致，故 $Ca_4LnO(BO_3)_3$ 型晶体是一种较硬的晶体，同时具有良好的光学性质，是一种优良的激光和非线性光学晶体。

表 7.35　$Ca_4LaO(BO_3)_3$ 型晶体的化学键参数，线性热膨胀系数和体模量

键型	d^{μ} /Å	f_c^{μ}	v_b^{μ} /Å^3	U^{μ} /(kJ/mol)	α^{μ} /(10^{-6}/K)	u^{μ} /GPa	B^{μ} /GPa
La-O(1)	2276	0.1592	6.1754	1149	5.5	308.9	138.2
La-O(1′)	2.311	0.1584	6.4647	1135	5.6	291.6	130.5
La-O(2)	2.528	0.1548	8.4621	2115	6.3	207.5	93.2
La-O(6)	2.489	0.2760	8.0765	993	5.9	204.2	98.0
La-O(6′)	2.572	0.2744	8.9117	967	6.1	180.2	86.7
Ca(1)-O(1)	2.310	0.2319	6.4563	1046	12.1	134.5	76.1
Ca(1)-O(3)	2.343	0.2306	6.7370	1034	12.3	127.6	72.2
Ca(1)-O(4)	2.359	0.2299	6.8760	1029	12.4	124.2	70.4
Ca(1)-O(4′)	2.428	0.2274	7.4971	1005	12.8	111.3	63.3
Ca(1)-O(5)	2.361	0.2299	6.8935	1028	12.4	123.8	70.2
Ca(1)-O(5′)	2.372	0.2294	6.9903	1024	12.5	121.6	69.0
Ca(2)-O(2)	2.316	0.2316	6.5068	1044	12.2	133.2	75.4
Ca(2)-O(2′)	2.336	0.2308	6.6768	1037	12.3	128.9	73.0
Ca(2)-O(3)	2.491	0.2254	8.0960	985	13.1	101.0	57.6
Ca(2)-O(3′)	2.607	0.2221	9.2805	949	13.7	84.9	48.7
Ca(2)-O(4)	2.553	0.2235	8.7157	965	13.4	92.0	52.6
Ca(2)-O(5)	2.357	0.2300	6.8585	1029	12.4	124.6	70.7
B(1)-O(5)	1.382	0.4845	1.3825	7938	3.0	4766.8	840.5
B(1)-O(6)	1.376	0.7409	1.3646	3492	2.8	4248.8	720.9
B(2)-O(2)	1.384	0.4843	1.3885	7931	3.0	4742.1	836.2
B(2)-O(3)	1.382	0.4845	1.3825	7938	3.0	4766.8	840.5
B(2)-O(4)	1.377	0.4852	1.3676	7955	3.0	4829.4	851.4

表 7.36　$Ca_4LnO(BO_3)_3$ 型晶体的化学键参数，晶格能，线性热膨胀系数，体模量和硬度

晶体	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u_{tot} /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$Ca_4LaO(BO_3)_3$	53786	234.13	381.3	9.4	102.3	12.49	8.18
$Ca_4SmO(BO_3)_3$	53998	228.62	392.1	9.3	105.3	12.86	8.43
$Ca_4GdO(BO_3)_3$	54111	226.69	396.2	9.3	106.5	13.03	8.76
$Ca_4LuO(BO_3)_3$	54256	221.81	406.0	9.2	109.3	13.40	8.72
$Ca_4YO(BO_3)_3$	54288	223.47	403.3	9.4	108.5	13.33	8.66

参 考 文 献

[1] Karunadasa H, Huang Q, Ueland B G, et al. Phys. Rev. B., 2005, 71: 144414.

[2] Kurosaki K, Tanaka T, Maekawa T, et al. J. Alloys Compd., 2005, 398: 304.

[3] Ching W Y, Mo S D. Phys. Rev. B., 2001, 63: 064102.

[4] Yamanaka T, Takeuchi Y. Z. Kristallogr., 1983, 165: 65.

[5] D'Arco P, Silvi B, Roetti C, et al. J. Geophys. Res. B., 1991, 96: 6107.

[6] Yamanaka T. Phys. Chem. Miner., 1986, 13: 227.

[7] Marumo F, Isobe M, Akimoto S. Acta. Crystallogr. B., 1977, 33: 713.

[8] Hornstra J, Keulen E. Philips. Res. Rep., 1972, 27: 76.

[9] Levy D, Pavese A, Sani A, et al. Phys. Chem. Miner., 2001, 28: 612.

[10] Meenakshisundram A, Gunasekaran N, Srinivasan V. Phys. Stat. Sol. A., 1982, 69: 15.

[11] Baur W H. Am. Miner., 1972, 57: 709.

[12] Okada K, Morikawa H, Marumo F, et al. Acta. Crystallogr. B., 1974, 30: 1872.

[13] Kondo S, Johnston D C, Miller L L. Phys. Rev B., 1999, 59: 2609.

[14] Wechsler B A, Lindaley D H, Prewitt C T. Am. Miner., 1984, 69: 754.

[15] Abe M, Kawachi M, Nomura S. J. Phys. Soc. Jpan., 1972, 33: 1296.

[16] Deschanvres A, Raveau B, Sekkal Z. Mat. Res. Bull., 1971, 6: 699.

[17] Kruger M B, Nguyen J H, Caldwell W, et al. Phys. Rev. B., 1997, 56: 1.

[18] Finger L W, Hazen R M, Hofmeister A M. Phys. Chem. Miner., 1986, 13: 215.

[19] Pendas A M, Costales A, Blanco M A, et al. Phys. Rev. B., 2000, 62: 13970.

[20] Levy D, Pavese A, Sani A, et al. Phys. Chem. Miner., 2001, 28: 612.

[21] Reichmann H J, Jacobsen S D. Am. Mineralogist., 2006, 91: 1049.

[22] Bouhemadou A, Khenata R, Zerarga F. Comput. Mat. Sci., 2007, 39: 709.

[23] Jani M G, Naranjo F L, Barnes N P, et al. opt. Lett., 1995, 20: 8.

[24] Nike M, Bohacek P, Mihokova N, et al. J. Lumin., 2000, 87-89: 1136.

[25] Errandonea D, Pellicer-Porres J, Manjon F J, et al. Phys. Rev. B., 2005, 72: 174106.

[26] Hazen R M, Finger L M, Mariathasan J W E. J. Phys. Chem. Solids., 1985, 46: 253.

[27] Errandonea D, Somayazulu M, Hausermann D. Phys. Stat. Sol. (b), 2003, 235: 162.

[28] Hazen R M, Finger L W. Am. Mineral., 1979, 64: 196.

[29] Panchal V, Garg N, Achary S N, et al. J. Phys: Condens. Matter., 2006, 18: 8241.

[30] Scott H P, Williams Q, Knittle E. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 015506.

[31] Subramanian M A, Aravamudan G, Subba Rao G V Prog. Solid State Chem., 1983, 15: 55.

[32] Pruneda J M, Artacho E. Phys. Rev. B, 2005, 72: 085107.

[33] Panero L, Stixrude W R, Ewing R C. Phys. Rev. B., 2004, 70: 054110.

[34] Zhang F X, Manoun B, Saxena S K, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 181906.

[35] Saha S, Muthu D V S, Pascanut C, et al. Phys. Rev. B., 2006, 74: 064109.

[36] Ravhi S K, Andrew L C, Malcolm F N, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 031903.

[37] Terki R, Feraoun H, Bertrand G, et al. J. Appl. Phys., 2004, 96: 6482.

[38] Apetrei A, Mirebeau I, et al. J. Phys.: Condens. Matter., 2007, 19: 376208.

[39] 高发明. 复杂无机晶体的化学键和性质研究. 长春：中国科学院长春应用化学研究所硕士学位论

文,1992.

[40] Wyckoff R W G.Crystal Structure.Vol.2.New York:Interscience,1964.

[41] Leonidov I A,Kozivnikov V L,Miberg E B,et al.J. Mater. Chem. ,2001,11:1201.

[42] Hong K Y,Kim S H,Heo Y J,et al.Solid State. Commun. ,2002,123:305.

[43] Goodenough J B.Rep. Prog. Phys. ,2004,67:1951.

[44] Atrai M,Kohiki S,Yoshikawa H,et al.Phys. Rev. B.,2002,65:085101.

[45] Bottin F,Finocchi F,Noguera C.Phys. Rev. B. ,2003,68:035418.

[46] Mao H K,Chen L C,Hemley R J,et al.J. Geophys. Res.B.Solid. Earth,Planets. ,1989,94:17889.

[47] Shim S H,Duffy T S,Shen G.Phys. Earth. Planetary. Interiors. ,2000,120:327.

[48] Kung J,Angel R J,Ross N L.Phys. Chem. Miner. ,2001,28:35.

[49] Fischer G J,Wang Z,Karato S.Phys. Chem. Minerals. ,1993,20:97.

[50] Hou Z F.Physica. B. ,2008,403:2624.

[51] Shein I R,Kozhevnikov V L,Ivanovskii AL.Solid. State. Sci. ,2008,10:217.

[52] Mitsui T,Nomura. S.Solid. State. Physics.Vol.16.Berlin:Springer-Verlag,1982.

[53] Tinte S,Stachiotti M G,Rodriguez C O,et al.Phys. Rev. B. ,1998,58:11959.

[54] Ishidate T,Sasaki S.Phys. Rev. Lett.,1989,62,67.

[55] Lufaso M W,Mugavero S J,Gemmill W R,et al.J. Alloys. Compd. ,2007,433:91.

[56] Lai S T,Cai B H T,Long M,et al.IEEE J. Quantum. Electronics,1986,QE-22:1931.

[57] Welker T.J. Lumin. ,1991,48/49:49.

[58] Chaminade J P,Garcia A,Pouchard M,et al. J. Cryst. Growth. ,1990,99:799.

[59] Ramachandra R C,Gobinathan R,Gnanan F D. Cryst. Res. Technol.,1993,28:453.

[60] Chen C,Wu Y,Wu B,et al. J. Appl. Phys. ,1995,77:2268.

[61] Chen C,Wang Y,Xia Y,Jiang A,et al. J. Opt. Soc. Am. ,1989,B6:616.

[62] NorresTam R,Nygren M,Bovin J O. Chem. Mater. ,1992,4:737.

[63] Ilyukhin A B,Dzhurrinskii B F. J. Inorg. Chem(in Russ). ,1993,38:917.

[64] Belokoneva E L,V Mill B,Ershova G I. J. Inorg. Chem(in Russ). ,2003,48:5.

[65] Kuzmicheva G M,Ageev A Y,Rybakov V B,et al. Inorg. Materials(USSR),2001,37:1051.

[66] Luo J,Fan S J,Xie H Q,et al. Cryst. Res. Technol.,2001,36:1215.

[67] Mougel F,Dardenne K,Aka G,et al. J. Opt. Am B.,1999,16:164.

第8章　高温超导晶体的结构和性质

高温超导体材料是迄今被研究过的最复杂的材料之一。由于它具有很多奇异的性质，因此，引起了许多物理学家、化学家和材料学家的兴趣。近二十年来，人们在确认、充实和理解高温超导材料的奇异现象方面花费了大量的人力和物力，发展了许多新方法，新思想和新概念，但是，还远未达成共识和统一。人们已经对晶体的电学性质进行了广泛的研究，并著有很多专著。材料在应用时除了考虑它的特性，还要注意其他方面的性质，特别是机械性能和热学性质。本章将对高温超导体的力学和热学性质进行一些探讨，这将有助于对材料性质进行全面的了解和应用。

8.1　$LnBa_2Cu_3O_7$(Ln＝Pr，Sm，Eu，Gd，Dy，Y，Ho，Er，Tm)型晶体的性质

稀土钡铜氧高温超导体是一类重要的高温超导材料。除了 Ce 和 Tb 不能生成正交相，不具有超导性，其他稀土高温超导体都可以形成超导相，超导(T_c)温度一般在 90K 左右，只随稀土元素离子半径的减小而稍微降低。这类晶体的结构属于正交对称性，空间群是 *Pmmm*(No.47)，$Z=1$；稀土离子位于原胞中心，近邻有 8 个 O 离子配位，形成六面体；两个 Ba 占据中轴，分别位于稀土离子的上下方，每个 Ba 的近邻有 10 个 O 离子配位，形成截角立方八面体；Cu 有 2 种对称性格位，Cu(1)离子占据第一种对称性格位，近邻有 4 个 O 离子配位，形成平面四边形；2 个 Cu(2)离子占据第二种对称性格位，近邻有 5 个 O 离子配位，形成四方锥体；氧离子有 4 种点对称格位，在 O(1)，O(2)，O(3)的对称格位中都占有 2 个 O 离子，在 O(4)的对称格位有 1 个 O 离子。晶体的结构如图 8.1[1,2]所示。

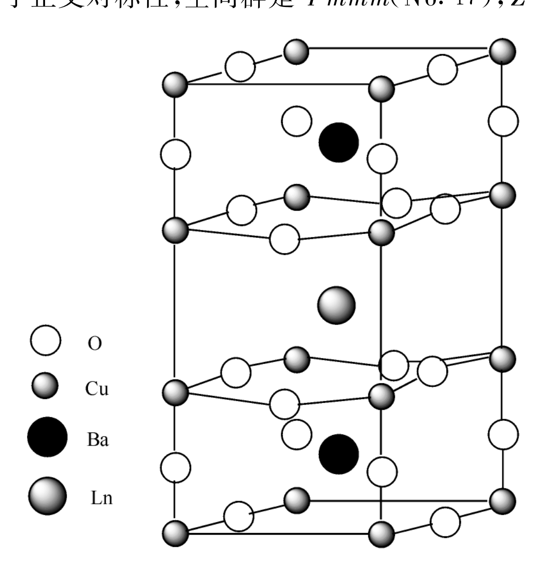


图 8.1　$YBa_2Cu_3O_7$ 晶体的结构

我们利用复杂晶体化学键的介电理论研究这类晶体的化学键性质,根据晶体结构和分子式,首先写出这类晶体的键子式方程

$$
\begin{aligned}
LnBa_2Cu_3O_7 &= LnBa_2Cu(1)Cu(2)_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4) \\
&= Ln_{1/2}O(2)_{2/3} + Ln_{1/2}O(3)_{2/3} + Ba_{4/5}O(1)_{4/3} + Ba_{2/5}O(2)_{2/3} \\
&\quad + Ba_{2/5}O(3)_{2/3} + Ba_{2/5}O(4)_{2/3} + Cu(1)_{1/2}O(1)_{1/3} + Cu(1)_{1/2}O(4)_{1/3} \\
&\quad + Cu(2)_{2/5}O(1)_{1/3} + Cu(2)_{4/5}O(2)_{2/3} + Cu(2)_{4/5}O(3)_{2/3}
\end{aligned}
$$

然后,根据晶体的键子式方程,利用化学键理论计算各类化学键的化学键参数,求出化学键的性质以及各种物理参数。这里我们以 $YBa_2Cu_3O_7$ 晶体为例,讨论和分析稀土高温超导体的性质。从键子式方程的分解,我们知道该晶体共有 11 类化学键,计算过程比较复杂,这里就不详细叙述。计算晶体的体模量时,偏离因子取 0.75,将计算结果列于表 8.1。我们知道 $YBa_2Cu_3O_7$ 晶体是最早研究的高温超导材料之一,在研究它的超导电性质时,其他性质也被广泛研究,例如,人们在对晶体体模量的研究中先后发表了很多文章,在实验和理论上得到了一系列结果,实验结果为 65GPa,96GPa,131GPa,138.2GPa[3~6],理论计算结果为 122GPa 和 184GPa[7,8]等,数值有些分散。晶体微观硬度的测量结果为 6.0GPa[9],计算结果为 6.3GPa[10]。我们的体模量计算结果为 139.8GPa,硬度计算值为 5.62GPa,与实验值比较一致。

表 8.1　$YBa_2Cu_3O_7$ 晶体的化学键参数、晶格能、热膨胀系数、体模量和硬度

键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
Ba-O(1)	2.738	0.0544	5.1606	2051	82.5	132.4
Ba-O(2)	2.969	0.0537	6.5801	959	60.5	97.6
Ba-O(3)	2.954	0.0537	6.4809	963	61.7	99.5
Ba-O(4)	2.871	0.0539	5.9498	986	68.8	110.9
Y-O(2)	2.415	0.0629	3.5412	3445	403.8	244.2
Y-O(3)	2.382	0.0629	3.3980	3483	425.5	257.2
Cu(1)-O(1)	1.850	0.2393	1.5919	3613	1884.3	620.5
Cu(1)-O(4)	1.941	0.2374	1.8386	3490	1575.8	519.1
Cu(2)-O(1)	2.284	0.1947	2.9957	2065	572.5	248.5
Cu(2)-O(2)	1.926	0.2003	1.7963	4697	1085.5	470.1
Cu(2)-O(3)	1.959	0.1994	1.8902	4639	1018.8	441.3
U_{tot}(kJ/mol)=30389	V_m(Å^3)=172.68					
α(10^{-6}/K)=15.04	B_m(GPa)=139.8					
H_{v1}(GPa)=8.69	H_{v2}(GPa)=5.62					

8.2 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 晶体的性质

铋系的两层化合物 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$，可简写为 Bi-2212，因其良好的稳定性和组成的复杂性已成为研究超导体和复杂多元体系热膨胀性的代表化合物。关于 Bi-2212 超导体结构，已发表的结果主要有三种[1]：赝四方结构，空间群为 $I4/mmm$（No. 139）；正交结构，空间群为 $Cccm$（No. 66）和 $Fmmm$（No. 69）。本节将研究各种结构的晶体性质并进行分析。

赝四方结构 $I4/mmm$（No. 139），一个原胞中含有 2 个分子，$a=b=3.80$Å，$c=30.8$Å；阳离子 Bi，Sr，Ca，Cu 只有 1 种对称性格位，配位数分别为 6，9，8 和 5；O 有 3 种格位，分别标记为 O(1)，O(2)和 O(3)，它的键子式方程为

$$\begin{aligned}&Bi_2Sr_2CaCu_2O_8\\&=Bi_2Sr_2CaCu_2O(1)_2O(2)_2O(3)_4\\&=Bi_{10/6}O(1)_{10/6}+Bi_{2/6}O(2)_{2/6}+Sr_{2/9}O(1)_{2/6}+Sr_{8/9}O(2)_{8/6}\\&\quad+Sr_{8/9}O(3)_{8/6}+Ca_{8/8}O(3)_{8/6}+Cu_{2/5}O(2)_{2/6}+Cu_{8/5}O(3)_{8/6}\end{aligned}$$

正交结构的 Bi-2212 超导体，每个晶胞中含有 4 个分子。空间群为 $Cccm$（No. 66）晶体的晶胞参数为 $a=b=5.40$Å，$c=30.9$Å；阳离子 Bi，Sr，Ca，Cu 只有 1 种对称性格位，配位数分别为 6，9，8 和 5；O 有 4 种格位，分别标记为 O(1)，O(2)，O(3)和 O(4)，它的键子式方程为

$$\begin{aligned}&Bi_2Sr_2CaCu_2O_8\\&=Bi_2Sr_2CaCu_2O(1)_2O(2)_2O(3)_2O(4)_2\\&=Bi_{2/6}O(3)_{2/6}+Bi_{10/6}O(4)_{10/6}+Sr_{4/9}O(1)_{4/6}+Sr_{4/9}O(2)_{4/6}\\&\quad+Sr_{8/9}O(3)_{8/6}+Sr_{2/9}O(4)_{2/6}+Ca_{4/8}O(1)_{4/6}+Ca_{4/8}O(2)_{4/6}\\&\quad+Cu_{4/5}O(1)_{4/6}+Cu_{4/5}O(2)_{4/6}+Cu_{2/5}O(3)_{2/6}\end{aligned}$$

空间群为 $Fmmm$（No. 69）晶体的晶胞参数为 $a=b=5.40$Å，$c=30.9$Å；阳离子 Bi，Sr，Ca，Cu 只有 1 种对称性格位，配位数分别为 6，9，8 和 5；O 有 3 种格位，分别标记为 O(1)，O(2)和 O(3)，它的键子式方程为

$$\begin{aligned}&Bi_2Sr_2CaCu_2O_8\\&=Bi_2Sr_2CaCu_2O(1)_4O(2)_2O(3)_2\\&=Bi_{10/6}O(2)_{10/6}+Bi_{2/6}O(3)_{2/6}+Sr_{8/9}O(1)_{8/6}+Sr_{2/9}O(2)_{2/6}\\&\quad+Sr_{8/9}O(3)_{8/6}+Ca_{8/8}O(1)_{8/6}+Cu_{8/5}O(1)_{8/6}+Cu_{2/5}O(3)_{2/6}\end{aligned}$$

为了研究结构和性质的关系，我们对三种结构的化学键参数和物理参数进行了计算。在计算时我们注意到，晶体中 Sr，Ca 和 O 的化合价分别是＋2，＋2 和－2 价，为保证晶体的电荷平衡，Bi 与 Cu 两种离子的化合价之和应该是＋5 价。这

样，晶体中将会出现两种情况，即 Bi 为＋3 价时，Cu 为＋2 价，或者 Bi 为＋2 价时，Cu 为＋3 价。对于这两种情况，我们分别进行了计算。空间群为 *I*4/*mmm* 晶体的计算结果分别列于表 8.2 和表 8.3；空间群为 *Cccm* 晶体的计算结果分别列于表 8.4和表 8.5；空间群为 *Fmmm* 晶体的计算结果分别列于表 8.6 和表 8.7。

表 8.2　空间群为 *I*4/*mmm* 的 $Bi_2^{2+}Sr_2CaCu_2^{3+}$ 晶体的化学键参数和物理参数

键型	d^μ/Å	f_c^μ	v_b^μ/Å^3	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
Bi-O(1)	2.737	0.1830	5.2541	5254	166.1	94.0
Bi-O(2)	2.402	0.1847	3.5514	1167	272.8	153.5
Sr-O(3)	2.546	0.0693	4.2292	630	123.6	176.4
Sr-O(1)	3.080	0.0675	7.4874	2151	59.6	85.7
Sr-O(2)	2.705	0.0684	5.0720	2397	98.1	140.2
Ca-O(3)	2.546	0.0915	4.2292	2971	145.8	107.4
Cu-O(3)	1.900	0.1556	1.7577	4019	1898.3	692.9
Cu-O(2)	2.002	0.1542	2.0562	15467	1561.4	570.1

表 8.3　空间群为 *I*4/*mmm* 的 $Bi_2^{3+}Sr_2CaCu_2^{2+}$ 晶体的化学键参数和物理参数

键型	d^μ/Å	f_c^μ	v_b^μ/Å^3	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
Bi-O(1)	2.737	0.1311	5.2541	11634	367.7	165.3
Bi-O(2)	2.402	0.1293	3.5514	2586	604.6	271.1
Sr-O(3)	2.546	0.0693	4.2292	630	123.6	176.4
Sr-O(1)	3.080	0.0675	7.4874	2151	59.6	85.7
Sr-O(2)	2.705	0.0684	5.0720	2397	98.1	140.2
Ca-O(3)	2.546	0.0915	4.2292	2971	145.8	107.4
Cu-O(3)	1.900	0.2245	1.7577	1804	852.0	398.6
Cu-O(2)	2.002	0.2215	2.0562	6942	700.8	328.2

表 8.4　空间群为 *Cccm* 的 $Bi_2^{2+}Sr_2CaCu_2^{3+}$ 晶体的化学键参数和物理参数

键型	d^μ/Å	f_c^μ	v_b^μ/Å^3	U^μ/(kJ/mol)	u^μ/GPa	B^μ/GPa
Bi-O(4)	2.781	0.1711	5.9894	5188	143.8	81.6
Bi-O(3)	2.206	0.1768	2.9895	1248	346.5	194.6
Sr-O(3)	2.780	0.0634	5.9829	2342	81.2	114.1
Sr-O(4)	2.791	0.0633	6.0542	583	80.0	112.4
Sr-O(1)	2.456	0.0655	4.1254	1296	130.4	182.4

续表

键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
Sr-O(2)	2.661	0.0640	5.2471	1214	96.0	134.7
Ca-O(1)	2.661	0.0847	5.2471	1432	113.3	82.1
Ca-O(2)	2.456	0.0863	4.1254	1528	153.8	111.0
Cu-O(1)	1.934	0.1454	2.0144	7954	1639.1	598.4
Cu-O(2)	1.909	0.1458	1.9373	8030	1720.6	628.1
Cu -O(3)	2.493	0.1434	4.3147	3270	629.2	230.4

表 8.5　空间群为 *Cccm* 的 $Bi_2^{3+}Sr_2CaCu_2^{2+}$ 晶体的化学键参数和物理参数

键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
Bi-O(4)	2.781	0.1217	5.9894	11500	318.8	143.5
Bi-O(3)	2.206	0.1212	2.9895	2769	769.0	344.5
Sr-O(3)	2.780	0.0634	5.9829	2342	81.2	116.3
Sr-O(4)	2.791	0.0633	6.0542	583	80.0	114.6
Sr-O(1)	2.456	0.0655	4.1254	1296	130.4	186.0
Sr-O(2)	2.661	0.0640	5.2471	1214	96.0	137.3
Ca-O(1)	2.661	0.0847	5.2471	1432	113.3	83.7
Ca-O(2)	2.456	0.0863	4.1254	1528	153.8	113.2
Cu-O(1)	1.934	0.2116	2.0144	3567	735.0	344.1
Cu-O(2)	1.909	0.2125	1.9373	3601	771.6	361.1
Cu -O(3)	2.493	0.2011	4.3147	1468	282.6	133.3

表 8.6　空间群为 *Fmmm* 的 $Bi_2^{2+}Sr_2CaCu_2^{3+}$ 晶体的化学键参数和物理参数

键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
Bi-O(2)	2.778	0.1700	6.0156	5192	143.3	81.4
Bi-O(3)	2.163	0.1768	2.8396	1267	370.4	207.9
Sr-O(1)	2.661	0.0636	5.2871	2428	95.3	136.3
Sr-O(2)	2.781	0.0630	6.0351	585	80.5	115.3
Sr-O(3)	2.770	0.0630	5.9638	2349	81.7	117.1
Ca-O(1)	2.456	0.0857	4.1569	3056	152.6	112.3
Cu-O(1)	1.909	0.1449	1.9521	16062	1707.9	623.5
Cu-O(3)	2.472	0.1423	4.2386	3293	645.0	236.2

表 8.7　空间群为 *Fmmm* 的 $Bi_2^{3+}Sr_2CaCu_2^{2+}$ 晶体的化学键参数和物理参数

键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
Bi-O(2)	2.778	0.1209	6.0156	11512	317.8	143.0
Bi-O(3)	2.163	0.1207	2.8396	2812	822.1	368.3
Sr-O(1)	2.661	0.0636	5.2871	2428	95.3	136.3
Sr-O(2)	2.781	0.0630	6.0351	585	80.5	115.3
Sr-O(3)	2.770	0.0630	5.9638	2349	81.7	117.1
Ca-O(1)	2.456	0.0857	4.1569	3056	152.6	112.3
Cu-O(1)	1.909	0.2115	1.9521	7202	765.8	358.5
Cu-O(3)	2.472	0.2000	4.2386	1478	289.6	136.6

从表 8.2～表 8.7 中的结果可以看出,在晶体组分相同,结构差别不是很大时,化学键参数和物理参数变化不大。同一晶体结构中,离子化合价的变化可以引起相应化学键的性质和物理参数发生改变。为了直观清楚,我们将各种结构和各种离子价态晶体的物理参数进行了系统比较,其结果列于表 8.8。计算体模量时,偏离因子取 0.95。我们从计算结果可以发现,虽然各种晶体的参数不严格一致,但是差别很小,可以认为近似相同。这个例子说明,在组成相同,结构差别不大时,离子化合价即使发生变动,也不能对晶体的热学和力学物理参数产生很大影响。对于空间群为 *Fmmm* 晶体,线性热膨胀系数的实验结果分别是 17.0×10^{-6}/K[11] 和 12.0×10^{-6}/K[12],计算结果是 15.3×10^{-6}/K,两者较为一致。

表 8.8　各种结构和各种离子价态 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 晶体的物理参数

结构	晶体	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u_{tot} /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
*I*4/*mmm*	$Bi_2^{2+}Sr_2CaCu_2^{3+}$	34055	222.38	254.2	15.78	141.3	7.13	4.49
	$Bi_2^{3+}Sr_2CaCu_2^{2+}$	31115	222.38	232.3	15.39	139.5	7.13	4.52
Cccm	$Bi_2^{2+}Sr_2CaCu_2^{3+}$	34084	225.26	251.2	15.35	141.5	7.24	4.36
	$Bi_2^{3+}Sr_2CaCu_2^{2+}$	31300	225.26	230.7	14.98	140.0	7.25	4.42
Fmmm	$Bi_2^{2+}Sr_2CaCu_2^{3+}$	34231	225.26	252.3	15.32	141.5	7.30	4.45
	$Bi_2^{3+}Sr_2CaCu_2^{2+}$	31422	225.26	231.6	14.95	140.0	7.31	4.52

8.3　$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 和 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_8$ 晶体的性质

Tl 系高温超导体是一种很重要的高温超导体。其原理是空穴载流子导电,T_c 温度最高达 125K。它可分成两大类:$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 和 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$。

本节只重点介绍 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 型高温超导体。$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 型高温超导体属于四方对称性，空间群为 I4/mmm，1 个原胞内含 2 个分子（$Z=2$）。这类晶体被研究最多的是 $n=1,2,3$ 的三种，即 $Tl_2Ba_2CuO_6$，$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 和 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$，它们的 T_c 温度分别是 90K，110K 和 125K 左右。人们为了获得更高的 T_c 温度，也曾研究过 $n>3$ 的晶体，结果发现超导温度反而下降，所以，没有更多的深入研究。从这类晶体的分子式可以发现，在 Ba 和 Ca 为 +2 价，O 为 −2价时，要想维持分子式的电中性，不能完全确定 Tl 和 Cu 的化合价，它们都可能取 +2 或者 +3 价。但是，超导体中形成多相结构化合物，造成人们在实验中测量得到非整数化合价。这种现象为化学键参数的计算带来了复杂性，下面我们只讨论这两种晶体。

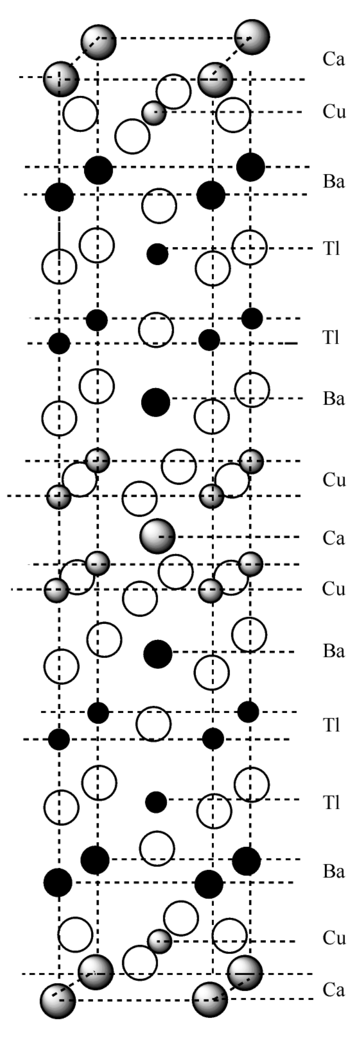


图 8.2 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 晶体的结构

8.3.1 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 晶体的性质

$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 晶体的晶胞参数为 $a=b=3.855$Å，$c=29.318$Å，空间群为 $I4/mmm$（No. 139），原胞中有 2 个分子。Tl 有 1 种对称性格位，配位数是 6，5 个 O(3)，1 个 O(2)；Ba 有 1 种对称性格位，配位数是 9，4 个 O(1)，4 个 O(2)，1 个 O(3)；Ca 有 1 种对称性格位，配位数是 8，全部是 O(1)；Cu 有 1 种对称性格位，配位数是 5，4 个 O(1)，1 个 O(2)；O 有 3 种对称性格位，配位数都是 6，O(1)是 2 个 Ba，2 个 Cu，2 个 Ca，O(2)是 4 个 Ba，1 个 Tl，1 个 Cu，O(3)是 1 个 Ba，5 个 Tl。晶体结构如图 8.2 所示[10]。

晶体的键子式方程是

$$
\begin{aligned}
& Tl_2Ba_2CaCu_2O_8 \\
&= Tl_2Ba_2CaCu_2O(1)_4O(2)_2O(3)_2 \\
&= Ba_{8/9}O(1)_{8/6} + Ba_{8/9}O(2)_{8/6} \\
&\quad + Ba_{2/9}O(3)_{2/6} + Tl_{2/6}O(2)_{2/6} \\
&\quad + Tl_{10/6}O(3)_{10/6} + Cu_{8/5}O(1)_{8/6} \\
&\quad + Cu_{2/5}O(2)_{2/6} + CaO(1)_{8/6}
\end{aligned}
$$

在这个晶体中，Cu 和 Tl 的化合价的和是 +5，实验测出的是非整数化合价。然而，晶体中任何一种离子只能以整数化合价存在，这说明这种晶体是多种相结构化合物的混

合,其原因是晶体中离子化合价的分布不同。分布情况有三种,即

$$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8 \rightarrow Tl_2^{3+}Ba_2CaCu_2^{2+} + Tl_2^{2+}Ba_2CaCu_2^{3+} + Tl^{3+}Tl^{2+}Ba_2CaCu_2^{2+}Cu^{3+}$$

我们根据晶体的结构,采用介电化学键理论,分别对三种状况进行计算,计算结果分别列于表8.9～表8.11。

表 8.9　$Tl_2^{3+}Ba_2CaCu_2^{2+}O_8$ 晶体的化学键参数和物理参数

键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
Tl-O(2)	1.979	0.1284	2.0574	3004	1212.2	542.5
Tl-O(31)	2.031	0.1277	2.2239	2946	1100.0	492.4
Tl-O(32)	2.463	0.1255	3.9663	5073	531.0	238.2
Tl-O(33)	3.026	0.1300	7.3552	4283	241.7	109.0
Ba-O(1)	2.788	0.0660	5.7527	2337	84.3	120.7
Ba-O(2)	2.818	0.0659	5.9404	2317	80.9	115.9
Ba-O(3)	2.864	0.0658	6.2360	571	76.1	109.0
Cu-O(1)	1.928	0.2187	1.9024	7143	779.3	364.7
Cu-O(2)	2.700	0.2087	5.2249	1376	218.6	103.5
Ca-O(1)	2.478	0.0895	4.0392	3036	156.0	114.8

表 8.10　$Tl_2^{2+}Ba_2CaCu_2^{3+}O_8$ 晶体的化学键参数和物理参数

键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
Tl-O(2)	1.979	0.1892	2.0574	1354	546.5	306.0
Tl-O(31)	2.031	0.1875	2.2239	1328	495.9	277.8
Tl-O(32)	2.463	0.1792	3.9663	2288	239.5	134.9
Tl-O(33)	3.026	0.1789	7.3552	1935	109.2	62.4
Ba-O(1)	2.788	0.0660	5.7527	2337	84.3	120.7
Ba-O(2)	2.818	0.0659	5.9404	2317	80.9	115.9
Ba-O(3)	2.864	0.0658	6.2360	571	76.1	109.0
Cu-O(1)	1.928	0.1510	1.9024	15921	1737.0	634.1
Cu-O(2)	2.700	0.1517	5.2249	3059	486.1	178.2
Ca-O(1)	2.478	0.0895	4.0392	3036	156.0	114.8

表 8.11　$Tl^{3+}Tl^{2+}Ba_2CaCu^{2+}Cu^{3+}O_8$ 晶体的化学键参数和物理参数

键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
Tl-O(2)	1.979	0.1284	2.0574	1501	1212.2	542.5
Tl-O(31)	2.031	0.1277	2.2239	1473	1100.0	492.4
Tl-O(32)	2.463	0.1255	3.9663	2537	531.0	238.2
Tl-O(33)	3.026	0.1300	7.3552	2141	241.7	109.0
Tl-O(2)	1.979	0.1892	2.0574	677	546.5	306.0
Tl-O(31)	2.031	0.1875	2.2239	664	495.9	277.8
Tl-O(32)	2.463	0.1792	3.9663	1144	239.5	134.9
Tl-O(33)	3.026	0.1789	7.3552	968	109.2	62.4
Ba-O(1)	2.788	0.0660	5.7527	2337	84.3	120.7
Ba-O(2)	2.818	0.0659	5.9404	1317	80.9	115.9
Ba-O(3)	2.864	0.0658	6.2360	571	76.1	109.0
Cu-O(1)	1.928	0.2187	1.9024	3571	779.3	364.7
Cu-O(2)	2.700	0.2087	5.2249	688	218.6	103.5
Cu-O(1)	1.928	0.1510	1.9024	7961	1737.0	634.1
Cu-O(2)	2.700	0.1517	5.2249	1530	486.1	178.2
Ca-O(1)	2.478	0.0895	4.0392	3036	156.0	114.8

从表 8.9～表 8.11 中的结果可以看到，Tl-O 键和 Cu-O 键的共价性较大，Tl 和 Cu 化合价的改变会影响化学键的共价性，晶格能和模量的大小；高价离子的化学键具有较小的共价性，较大的晶格能和体模量。Ca-O 键和 Ba-O 键基本上是离子性化学键，在各种组分中保持不变。三种组分的物理参数列于表 8.12。计算体模量时，根据 Ba-O 键与 Tl-O 键的模量比，偏离因子取为 0.83。我们可以发现，三种组分的晶格能是不一样的，但是热膨胀系数，体模量和硬度基本保持不变。

表 8.12　$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 晶体中各种组分的物理参数

晶体	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	u_{tot} /GPa	α /(10^{-6}/K)	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
$Tl_2^{3+}Ba_2CaCu_2^{2+}O_8$	32085	217.85	244.5	14.15	130.1	7.66	4.85
$Tl_2^{2+}Ba_2CaCu_2^{3+}O_8$	34146	217.85	260.2	14.44	130.0	7.66	4.75
$Tl^{3+}Tl^{2+}Ba_2CaCu^{2+}Cu^{3+}O_8$	33115	217.85	252.3	14.29	130.1	7.66	4.80

8.3.2 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 晶体的性质

$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 晶体的晶胞参数为 $a=b=3.8503Å$，$c=35.88Å$，空间群为 $I4/mmm$（No.139），原胞中有 2 个分子。Tl 有 1 种对称性格位，配位数是 6，5 个 O(4)，1 个 O(3)；Ba 有 1 种对称性格位，配位数是 9，4 个 O(2)，4 个 O(3)，1 个 O(4)；Ca 有 1 种对称性格位，配位数是 8，4 个 O(1)，4 个 O(2)；Cu 有 2 种对称性格位，Cu(2)配位数是 5，4 个 O(2)，1 个 O(3)，Cu(1)的配位数是 4，都是 O(1)；O 有 4 种对称性格位，配位数都是 6，O(1)是 2 个 Cu(1)，4 个 Ca，O(2)是 2 个 Ba，2 个 Ca，2 个 Cu(2)，O(3)是 1 个 Tl，1 个 Cu(2)，4 个 Ba，O(4)是 1 个 Ba，5 个 Tl。晶体的结构如图 8.3 所示[10]。

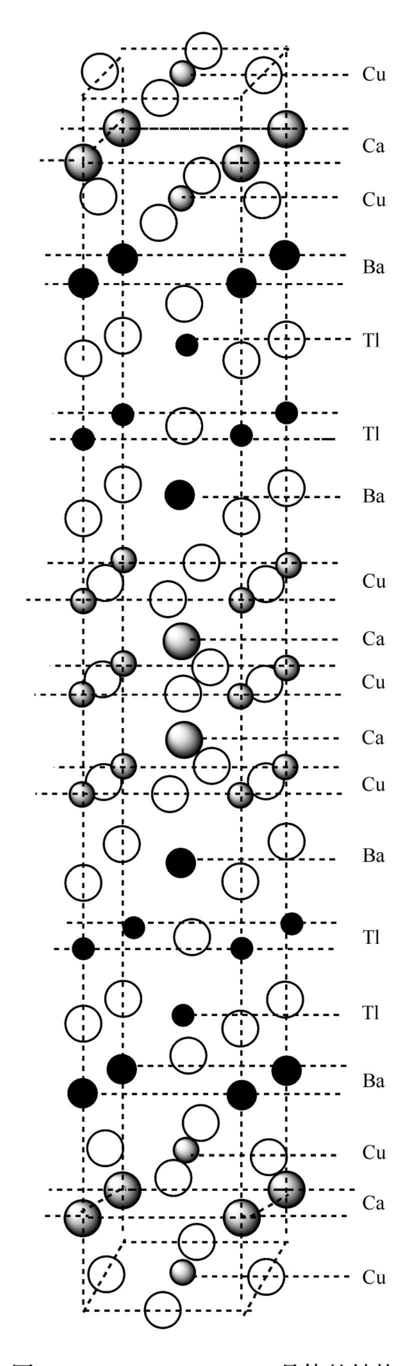


图 8.3　$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 晶体的结构

晶体的键子式方程是

$$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$$
$$=Tl_2Ba_2Ca_2Cu(1)Cu(2)_2O(1)_2O(2)_4O(3)_2O(4)_2$$
$$=Ba_{8/9}O(2)_{8/6}+Ba_{8/9}O(3)_{8/6}$$
$$+Ba_{2/9}O(4)_{2/6}+Tl_{2/6}O(3)_{2/6}$$
$$+Tl_{10/6}O(4)_{10/6}+Cu(2)_{8/5}O(2)_{8/6}$$
$$+Cu(2)_{2/5}O(3)_{2/6}+CaO(1)_{8/6}$$
$$+CaO(2)_{8/6}+Cu(1)O(1)_{4/6}$$

在这个晶体中，Cu 和 Tl 的化合价都可以取+2 价，或+3 价，于是晶体中可能存在的组成状态是

$$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}\rightarrow$$
$$Tl_2^{3+}Ba_2Ca_2Cu(1)^{2+}Cu(2)_2^{2+}O_{10}$$
$$+Tl^{3+}Tl^{2+}Ca_2Cu(1)^{3+}Cu(2)_2^{2+}O_{10}$$
$$+Tl^{3+}Tl^{2+}Ca_2Cu(1)^{2+}Cu(2)^{3+}Cu(2)^{2+}O_{10}$$
$$+Tl_2^{2+}Ba_2Ca_2Cu(1)^{3+}Cu(2)^{2+}Cu(2)^{3+}O_{10}$$
$$+Tl_2^{2+}Ba_2Ca_2Cu(1)^{2+}Cu(2)_2^{3+}O_{10}$$

我们从 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 晶体的计算结果知道，不同组分对晶体的物理参数影响不大，因此，我们只以 $Tl_2^{3+}Ba_2Ca_2Cu(1)^{2+}Cu(2)_2^{2+}O_{10}$ 晶体为例对化学键参数和物理参数进行计算，结果列于表 8.13。与 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 晶体的结果比较，虽然晶体的组分增加，结构复杂，但是晶体化学键的性质，体模量和热膨胀系数基本保持不变，晶格能和硬度只是略有增加。

表 8.13 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 晶体的化学键参数和物理参数

键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
Tl-O(3)	2.199	0.1220	2.9375	2775	784.4	351.4
Tl-O(41)	1.859	0.1268	1.7748	3147	1472.1	658.6
Tl-O(42)	2.738	0.1223	5.6703	9318	341.1	153.4
Ba-O(2)	2.817	0.0636	6.1754	2316	77.9	111.5
Ba-O(3)	2.769	0.0638	5.8651	2350	83.2	119.1
Ba-O(4)	2.989	0.0632	7.3770	551	62.0	89.1
Cu(1)-O(1)	1.925	0.2594	1.9706	4910	1034.3	383.3
Cu(2)-O(2)	1.927	0.2130	1.9767	7151	750.9	351.5
Cu(2)-O(3)	2.483	0.2024	4.2290	1473	289.1	136.3
Ca-O(1)	2.543	0.0860	4.5430	2972	135.8	100.1
Ca-O(2)	2.427	0.0871	3.9492	3086	162.2	119.3
U_{tot}(kJ/mol)=40049	V_m(Å^3)=265.96	$\alpha(10^{-6}/K)$=14.28				
B_m(GPa)=130.7	H_{v1}(GPa)=8.16	H_{v2}(GPa)=5.00				

8.4 LnFeMO(M=As,P)晶体的性质

人们发现 Cu-O 高温超导体之后，又努力探索除 Cu 以外的新型高温超导材料。现在，人们已经发现具有四角结构的铁系超导体。这类晶体的化学通式可以写成 LnT_mP_nO，其中，Ln 代表镧系元素，T_m 代表 3d 过渡族元素，P_n 代表磷族元素。晶体的空间群为 $P4/nmm$(No.129)，每个晶胞中含有两个分子式的元素。近来，人们发现在参杂 F 的晶体 $LaFeAsO_{1-x}F_x$(x=0.5%～11% F)中，可以产生超导行为，T_c 从 7K 到 26K 变化，成为非 Cu 体系中超导温度最高的新的超导材料[13～16]。晶体 LaFeMO (M=P,As)中，Ln 离子有 8 个配位，4 个 O 离子和 4 个 M 离子；Fe 离子的配位数是 4，都是 M 离子；O 离子有 4 个近邻，都是 Ln 离子；M 离子有 8 个近邻，其中 4 个是 Ln 离子，4 个是 Fe 离子。晶体结构图如图 8.4 所示。根据电中性原则，晶体中离子之间电荷的平衡情况如图 8.5 所示，图中数字代表化学键键上的电荷。晶体中 Ln，Fe，M 和 O 离子的化合价分别保持为+3，+2，

—3 和—2,但是,各个离子在不同化学键上的呈现电荷与这些电荷值不是同一个概念,详见化学键介电理论。

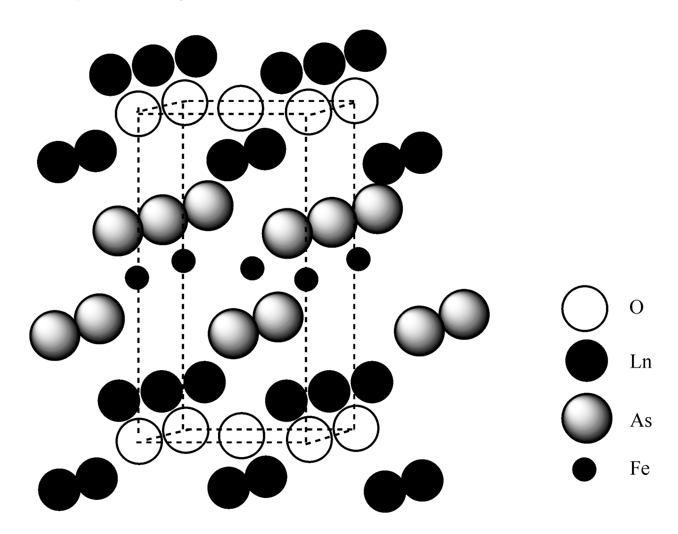


图 8.4　LaFeMO 晶体的结构

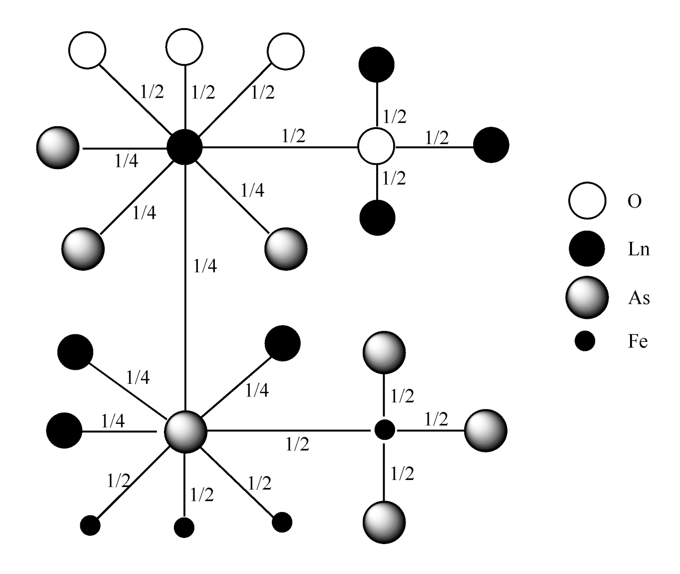


图 8.5　LnFeMO 晶体中离子之间的电荷平衡图

晶体的键子式方程可以写为

$$\mathrm{LnFeMO} = \mathrm{Ln}_{1/2}^{4+}\mathrm{O}_{1}^{2-} + \mathrm{Ln}_{1/2}^{2+}\mathrm{M}_{1/2}^{2-} + \mathrm{Fe}_{1}^{2+}\mathrm{M}_{1/2}^{4-}$$

根据介电化学键理论,LnFeAsO 晶体的化学键参数和物理参数的计算结果列于表 8.14,LnFePO 晶体的计算结果列于表 8.15。

表 8.14　LnFeAsO 晶体的化学键参数和物理参数

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
LaFeAsO	La-O	2.361	0.1124	3.5670	5361	623.9	334.9
	La-As	3.366	0.2337	10.3361	1327	53.3	40.3
	Fe-As	2.440	0.4359	3.9372	4407	464.7	182.4
CeFeAsO	Ce-O	2.338	0.1125	3.4631	5402	647.6	347.6
	Ce-As	3.332	0.2338	10.0278	1338	55.4	41.9
	Fe-As	2.416	0.4364	3.8191	4441	482.8	189.5
PrFeAsO	Pr-O	2.327	0.1126	3.4130	5422	659.5	354.0
	Pr-As	3.317	0.2339	9.8852	1343	56.4	42.6
	Fe-As	2.404	0.4368	3.7631	4457	491.7	193.0
NdFeAsO	Nd-O	2.317	0.1126	3.3702	5441	670.2	359.7
	Nd-As	3.303	0.2339	9.7635	1348	57.3	43.3
	Fe-As	2.394	0.4369	3.7175	4472	499.3	195.9
SmFeAsO	Sm-O	2.301	0.1126	3.2997	5470	688.2	369.4
	Sm-As	3.279	0.2341	9.5488	1356	59.0	44.5
	Fe-As	2.377	0.4374	3.6376	4496	513.1	201.3
GdFeAsO	Gd-O	2.286	0.1127	3.2344	5499	705.7	378.8
	Gd-As	3.258	0.2343	9.3630	1364	60.5	45.6
	Fe-As	2.361	0.4378	3.5633	4519	526.4	206.5

表 8.15　LnFePO 晶体的化学键参数和物理参数

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
LaFePO	La-O	2.347	0.1135	3.4654	5386	645.2	346.3
	La-P	3.329	0.2357	9.8892	1339	56.2	42.5
	Fe-P	2.308	0.4414	3.2955	4592	578.5	226.8
CeFePO	Ce-O	2.316	0.1138	3.3253	5442	679.4	364.7
	Ce-P	3.286	0.2361	9.4960	1354	59.2	44.7
	Fe-P	2.278	0.4426	3.1651	4636	608.0	238.3
PrFePO	Pr-O	2.314	0.1137	3.3177	5446	681.5	365.8
	Pr-P	3.284	0.2360	9.4833	1354	59.3	44.7
	Fe-P	2.276	0.4425	3.1570	4640	610.1	239.1
NdFePO	Nd-O	2.306	0.1138	3.2820	5461	690.8	370.8
	Nd-P	3.272	0.2362	9.3757	1359	60.2	45.4
	Fe-P	2.268	0.4429	3.1224	4652	618.5	242.3

续表

晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
SmFePO	Sm-O	2.289	0.1139	3.2072	5493	711.0	381.6
	Sm-P	3.248	0.2365	9.1629	1367	61.9	46.7
	Fe-P	2.252	0.4435	3.0542	4676	635.6	249.0
GdFePO	Gd-O	2.276	0.1140	3.1502	5517	727.1	390.2
	Gd-P	3.228	0.2367	8.9872	1374	63.5	47.8
	Fe-P	2.239	0.4441	2.9991	4696	650.0	254.6

从表 8.14 和表 8.15 中的结果知道,Ln-O 化学键的共价性大约为 0.11,Ln-M化学键的共价性大约为 0.23,Fe-M 化学键的共价性大约为 0.44,化学键共价性的次序是 $f_c^{\text{Ln-O}} < f_c^{\text{Ln-M}} < f_c^{\text{Fe-M}}$,化学键体模量的次序是 B^{μ}(Ln-O)>B^{μ}(Fe-M)>B^{μ}(Ln-M)。这个结果表明,在晶体受到压缩时,Ln-M 化学键会产生较大的畸变。在计算晶体的体模量时,我们根据 Ln-O 化学键与 Ln-M 化学键的模量比,即 B(Ln-O)/B(Ln-M),确定偏离因子,取 $\Delta=0.60$,晶体硬度的计算采用两种方法(第 6 章),LnFeAsO 晶体的具体结果列于表 8.16,LnFePO 晶体的具体结果列于表 8.17。

表 8.16　LnFeAsO 晶体的物理参数

晶体	a/Å	c/Å	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	α /(10^{-6}/K)	u_{tot} /GPa	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
LaFeAsO	4.038	8.753	11094	71.36	12.22	258.1	78.4 78[17],98[18]	6.45	5.44
CeFeAsO	4.000	8.655	11181	69.24	12.10	268.1	81.4	6.74	5.72
PrFeAsO	3.985	8.595	11223	68.25	12.04	272.9	82.8	6.89	5.85
NdFeAsO	3.965	8.575	11260	67.40	11.99	277.3	84.2	7.02	6.00
SmFeAsO	3.940	8.496	11322	65.95	11.90	285.0	86.5 103[19]	7.26	6.20
GdFeAsO	3.915	8.435	11381	64.65	11.82	292.2	88.7	7.48	6.43

表 8.17　LnFePO 晶体的物理参数

晶体	a/Å	c/Å	U_{tot} /(kJ/mol)	V_m /Å^3	α /(10^{-6}/K)	u_{tot} /GPa	B_m /GPa	H_{v1} /GPa	H_{v2} /GPa
LaFePO	3.957	8.507	11317	66.60	11.96	282.1	85.3	7.26	6.21
CeFePO	3.919	8.327	11432	63.95	11.80	296.7	89.7	7.72	6.65
PrFePO	3.911	8.345	11441	63.85	11.79	297.4	90.0	7.75	6.67
NdFePO	3.900	8.302	11472	63.10	11.75	301.8	91.2	7.87	6.80
SmFePO	3.878	8.205	11536	61.70	11.66	310.4	93.8	8.14	7.06
GdFePO	3.861	8.123	11587	60.55	11.59	317.7	96.0	8.37	7.26

当 LaFeMO（M＝P，As）晶体中掺杂 F 时，晶体的分子式写为 $LaFeMO_{1-x}F_x$（M＝P，As），进一步可写成

$$LnFeMO_{1-x}F_x = (1-x)LnFeMO + xLnFeMF$$

以 LaFeAsF 晶体为例，晶体中将产生 Fe^{+1} 离子。晶体中各个离子间的电荷平衡情况如图 8.6 所示。

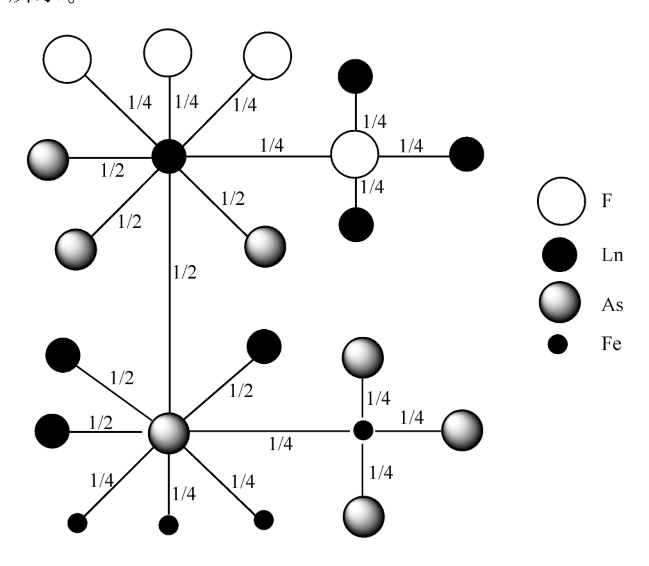


图 8.6　LnFeMF 晶体中离子之间的电荷平衡图

晶体的键子式方程为

$$LaFeAsF = La_{1/2}^{2+}F_1^{1-} + La_{1/2}^{4+}As_{1/2}^{4-} + Fe_1^{1+}As_{1/2}^{2-}$$

LnFeMF 型晶体的化学键参数和物理参数的计算结果列于表 8.18。

表 8.18　LaFeAsF 晶体的化学键参数，热膨胀系数，体模量和硬度

晶体	键型	d^μ/Å	f_c^μ	U^μ	u^μ/GPa	B^μ/GPa
	La-F	2.361	0.0553	1361	158.3	124.5
LaFeAsF	La-As	3.366	0.1345	5156	207.1	106.5
	Fe-As	2.440	0.6277	1161	122.4	68.6
U_{tot}(kJ/mol)＝7678，α(10^{-6}K)＝15.13，						
B_m(GPa)＝ 97.5，H_{v1}(GPa)＝6.53，H_{v2}(GPa)＝3.26						

结果表明，当 LaFeMO（M＝P，As）晶体中掺杂 F 后，晶体的化学键参数和物理参数都发生改变，导致晶体性质发生变化，使晶体出现超导行为。

我们的计算结果和实验结果符合得很好。例如，LaFeAsO 晶体的体模量。$LaFeAsO_{0.9}F_{0.1}$ 晶体的实验结果是 78GPa[17]，我们的计算结果是 78.4GPa，其他作

者的计算结果是 98GPa[18]。另外，晶体的热膨胀系数、体模量和晶格能密度都有很好的线性关系，如图 8.7 和图 8.8 所示。

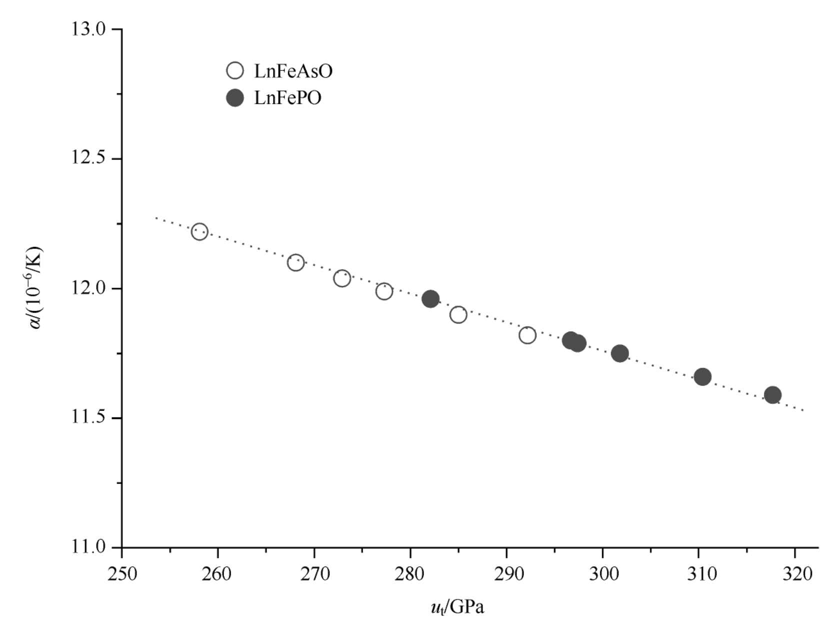


图 8.7　晶体的热膨胀系数与晶格能密度的关系图

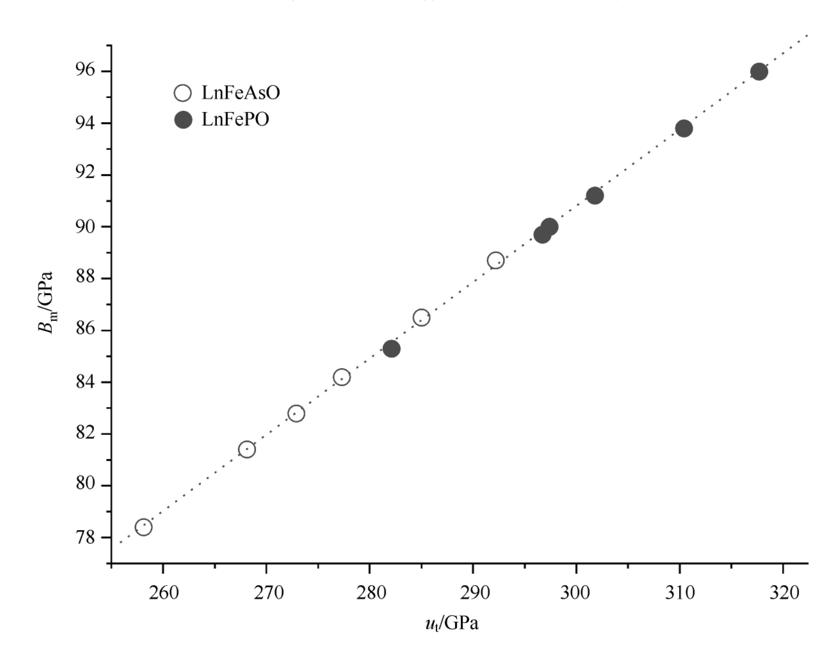


图 8.8　晶体体模量与晶格能密度的关系图

8.5　$BaFe_2As_2$ 晶体的性质

LnFeMO 型铁基超导体被发现之后，人们又发现新型超导体材料，即 AFe_2As_2 晶体。这种晶体在室温和常压下属于四方结构，空间群为 $I4/mmm$ (No. 139)。$BaFe_2As_2$ 晶体的具体结构如图 8.9 所示。

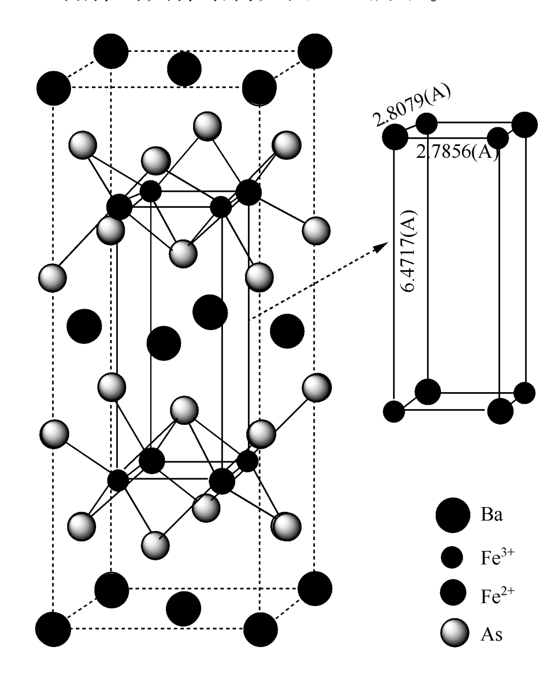


图 8.9　$BaFe_2As_2$ 晶体的结构图

晶胞参数为 $a=3.95702Å$，$c=12.9685Å$[20]，室温和常压下不具有超导性。该晶体在温度、压力和掺杂诱导等条件下可以产生结构相变（四方变成正交）和磁相变（顺磁变成反磁），使晶体具有超导性，T_c 温度≈38K。正交结构晶体的空间群为 $Fmmm$(No. 69)，晶胞参数为 $a=5.61587Å$，$b=5.57125Å$，$c=12.9428Å$[18]。在 $BaFe_2As_2$ 晶体中，Ba 离子有 8 个配位的 As 离子，Fe 离子有 4 个配位的 As 离子，两种结构的不同之处是四方结构中 Ba 离子的 8 个配位 As 离子的键长是相等的，而正交结构中，Ba-As 键键长分为两组，每 4 个一组，键长相等的，但两组的键长不等。根据结构，晶体的键子式方程分别写为如下形式。

对于 $I4/mmm$ 结构

$$BaFe_2As_2 = BaAs + Fe_2As$$

对于 $Fmmm$ 结构

$$BaFe_2As_2 = Ba_{1/2}As(1)_{1/2} + Ba_{1/2}As(2)_{1/2} + Fe_2As$$

式中,As(1)和 As(2)表示晶格格位相同,键长不同。不同结构晶体的化学键参数和物理参数的计算结果列于表 8.19。计算晶体的体模量时,按照两种化学键的模量比,偏离因子取为 0.75。

表 8.19　不同结构晶体的化学键参数和物理参数

$I4/mmm$(No.139) a=3.95702(Å),c=12.9685(Å),Z=2							
晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
$BaFe_2As_2$	Ba-As	3.3780	0.2535	9.3569	2645	58.7	44.3
	Fe-As	2.3949	0.4621	3.3344	8844	550.6	215.9
U_{tot}(kJ/mol)=11490,α(10^{-6}K)=15.45, B_m(GPa)= 67.1,H_{v1}(GPa)=6.02,H_{v2}(GPa)=3.67							
$Fmmm$(No.69) a=5.61587(Å),b=5.57125(Å),c=12.9428(Å),Z=4							
晶体	键型	d^{μ}/Å	f_c^{μ}	v_b^{μ}/Å^3	U^{μ}/(kJ/mol)	u^{μ}/GPa	B^{μ}/GPa
$BaFe_2As_2$	Ba-AS	3.3656	0.2535	9.2531	1327	59.5	44.9
	Ba-As	3.3841	0.2535	9.4065	1321	58.3	44.0
	Fe-As	2.3927	0.4621	3.3248	8851	552.6	216.7
U_{tot}(kJ/mol)=11498,α(10^{-6}K)=15.44, B_m(GPa)= 67.2,H_{v1}(GPa)=6.05,H_{v2}(GPa)=3.68							

从表 8.19 中的结果可以看到,两种结构晶体的计算结果基本上变化不大。$BaFe_2As_2$ 晶体的体模量已经有实验测量结果,利用 X 射线衍射法的测量结果为 71GPa[21],利用中子衍射方法的测量结果为 59GPa[22]。我们的计算结果是 67GPa,两者很符合。

参考文献

[1] 张其瑞. 高温超导电性. 杭州:浙江大学出版社,1992.

[2]张思远. 复杂晶体化学键的介电理论及其应用. 北京:科学出版社,2005.

[3] Rigden S,White G K,Vance E R. Phys. Rev. B., 1993,47:1153.

[4] Cankurtaran M,Saunders G A,et al. Phys. Rev. B., 1989,39:2872.

[5] Lei M,Sarrao J L,et al. Phys. Rev. B., 1993,47:6154.

[6] Reichardt W,Pintschovius L,et al. Supercond.Sci.Technol., 1988,1:173.

[7] Shindo Y,Ledbetter H,Nozaki H. J.mater.Res., 1995,10:7.

[8] Khosroabadi H,Mohammadi Zadeh M R,Akhavan M. Physica. C.,2002,370:85.

[9] Yoshino Y,Iwabuch A,et al. Physica. C.,2002,85:357-360.

[10] Cox D E,Torardi C C,et al. Phys. Rev. B.,1998,38:6624.

[11] Arendt R H,Garbauskas M F,et al. Physica. C.,1991,182:73.

[12] Asahi T,Suzuki H,et al. Phys.Rev. B.,1997,55:9125.

[13] Kamihara Y,Hiramatsu H,et al. J.Am.Chem.Soc., 2006,128:10012.

[14] Kamihara Y, Hirano M, et al. J. Am. Chem. Soc., 2008, 1130: 3296.
[15] Selfet A S, McGuire M A, et al. Phys. Rev. B., 2008, 77: 174503.
[16] Liang C Y, Che R C, Yang H X, et al. Supercond. Sci. Technol., 2007, 20: 687.
[17] Garbarino G, Toulemonde P, et al. Phys. Rev. B., 2009, 78: 100507.
[18] shein I R, Ivanovskii A L. Physica. C., 2009, 469: 15.
[19] Martinelli A, FErretti M, et al. Physica. C., 2009 469: 782.
[20] Huang Q, Qiu Y, et al. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 257003; arXiv: 0806.2776.
[21] Jorgensen J E, Staun Olsen J, Gerward L. Solid. State. Commun., 2009, 149: 1161.
[22] Jorgensen J E, Hansen T C. Eur. Phys. J. B., 2010, 78: 411.

附　　录

A.1　基本物理常数

名称	量值（CGS 单位）
光速	2.998×10^{10}cm·s^{-1}
电子质量	9.1×10^{-28}g
质子质量	1.661×10^{-24}g
电子电荷	4.8×10^{-10}esu
Bohr 半径	0.529×10^{-8}cm
Planck 常量 h	6.6256×10^{-27}g·cm^2·s^{-1}
Planck 常量 $\hbar$	1.0545×10^{-27}g·cm^2·s^{-1}
Avogadro 常量 N_A	$6.02252\times10^{23}$$mol^{-1}$
Boltzmann 常量 k	1.38054×10^{-16}erg·K^{-1}
Rydberg 常量 R	109737.42cm^{-1}
Molar 体积	22.4138m^3·mol^{-1}

A.2　物理单位换算

1. 能量单位换算

	1K	1cm^{-1}	1eV	1Hz	1erg
1K	1	0.69503	0.86171×10^{-4}	2.0836×10^{10}	1.3806×10^{-16}
1cm^{-1}	1.43879	1	1.23981×10^{-4}	2.9979×10^{10}	1.9865×10^{-16}
1eV	1.16049×10^{4}	0.80657×10^{4}	1	2.418×10^{14}	1.6022×10^{-12}
1Hz	4.7993×10^{-11}	3.3356×10^{-11}	4.1356×10^{-15}	1	6.626×10^{-27}
1erg	7.2432×10^{15}	5.034×10^{15}	6.2415×10^{11}	1.5092×10^{26}	1

2. 压力单位换算

	1bar	1Torr	1atm	$1\mathrm{kg/cm^2}$	1Pa
1bar	1	750.06	0.98692	1.01972	10^5
1Torr(mmHg)	1.333×10^{-3}	1	1.31579×10^{-3}	1.35951×10^{-3}	133.3
1atm	1.01325	760	1	1.03323	1.01325×10^5
$1\mathrm{kg/cm^2}$	0.980665	735.56	0.96784	1	0.9807×10^5
1Pa	10^{-5}	7.501×10^{-3}	0.9869×10^{-5}	1.01972×10^{-5}	1

A.3　晶面间距和晶胞体积

1. 晶面间距

三斜

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{1}{(1+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma)}\times\left[\frac{h^2\sin^2\alpha}{a^2}+\frac{k^2\sin^2\beta}{b^2}+\frac{l^2\sin^2\gamma}{c^2}+\frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)+\frac{2kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)+\frac{2hl}{ac}(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)\right]$$

单斜

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2\sin^2\beta}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}-\frac{2hl\cos\beta}{ac}\right)$$

正交

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

四方

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

三方

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+lh)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1+2\cos^3\alpha-3\cos^2\alpha)}$$

六方

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2}$$

立方

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

2. 晶胞体积

立方晶系　$V=a^3$

四方晶系　$V=a^2c$

正交晶系　$V=abc$

六方晶系　$V=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$

三方晶系　$V=a^3(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)^{1/2}$

单斜晶系　$V=abc\sin\beta$

三斜晶系　$V=abc(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$

A.4　晶体的离子半径

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
Ac^{3+}	$6p^6$	6		126	112
Ag^{+}	$4d^{10}$	2		81	67
		4		114	100
		4SQ		116	102
		5		123	109
		6		129	115
		7		136	122
		8		142	128
Ag^{2+}	$4d^9$	4SQ		93	79
		6		108	94
Ag^{3+}	$4d^8$	4SQ		81	67
		6		89	75
Al^{3+}	$2p^6$	4		53	39
		5		62	48
		6		67.5	53.5
Am^{2+}	$5f^7$	7		135	121
		8		140	126
		9		145	131
Am^{3+}	$5f^6$	6		111.5	97.5
		8		123	109
Am^{4+}	$5f^5$	6		99	85
		8		109	95
As^{3+}	$4s^2$	6		72	58
As^{5+}	$3d^{10}$	4		47.5	33.5

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
		6		60	46
At^{7+}	$6p^5$	6		76	62
Au^{+}	$5d^{10}$	6		151	137
Au^{3+}	$5d^8$	4SQ		82	68
		6		99	85
Au^{5+}	$5d^6$	6		71	57
B^{3+}	$1s^2$	3		15	1
		4		25	11
		6		41	27
Ba^{2+}	$5p^6$	6		149	135
		7		152	138
		8		156	142
		9		161	147
		10		166	152
		11		171	157
		12		175	161
Be^{2+}	$1s^2$	3		30	16
		4		41	27
		6		59	45
Bi^{3+}	$6s^2$	5		110	96
		6		117	103
		8		131	117
Bi^{5+}	$5d^{10}$	6		90	76
Bk^{3+}	$5f^8$	6		110	96
Bk^{4+}	$5f^7$	6		97	83
		8		107	93
Br^{-}	$4p^6$	6		182	196
Br^{3+}	$4p^2$	4SQ		73	59
Br^{5+}	$4s^2$	3PY		45	31
Br^{7+}	$3d^{10}$	4		39	25
		6		53	39
C^{4+}	$1s^2$	3		6	−8

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
		4		29	15
		6		30	16
Ca^{2+}	$3p^6$	6		114	100
		7		120	106
		8		126	112
		9		132	118
		10		137	123
		12		148	134
Cd^{2+}	$4d^{10}$	4		92	78
		5		101	87
		6		109	95
		7		117	103
		8		124	110
		12		145	131
Ce^{3+}	$4f^1$	6		115	101
		7		121	107
		8		128.3	114.3
		9		133.6	119.6
		10		139	125
		12		148	134
Ce^{4+}	$5p^6$	6		101	87
		8		111	97
		10		121	107
		12		128	114
Cf^{3+}	$5f^9$	6		109	95
Cf^{4+}	$5f^8$	6		96.1	82.1
		8		106	92
Cl^{-}	$3p^6$	6		167	181
Cl^{5+}	$3s^2$	3PY		26	12
Cl^{7+}	$2p^6$	4		22	8
		6		41	27
Cm^{3+}	$5f^7$	6		111	97

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
Cm^{4+}	$5f^6$	6		99	85
		8		109	95
Co^{2+}	$3d^7$	4	HS	72	58
		5		81	67
		6	LS	79	65
			HS	88.5	74.5
		8		104	90
Co^{3+}	$3d^6$	6	LS	68.5	54.5
			HS	75	61
Co^{4+}	$3d^5$	4		54	40
		6	HS	67	53
Cr^{2+}	$3d^4$	6	LS	87	73
			HS	94	80
Cr^{3+}	$3d^3$	6		75.5	61.5
Cr^{4+}	$3d^2$	4		55	41
		6		69	55
Cr^{5+}	$3d^1$	4		48.5	34.5
		6		63	49
		8		71	53
Cr^{6+}	$3p^6$	4		40	26
		6		58	44
Cs^{+}	$5p^6$	6		181	167
		8		188	176
		9		192	178
		10		195	181
		11		199	185
		12		202	188
Cu^{+}	$3d^{10}$	2		60	46
		4		74	60
		6		91	77
Cu^{2+}	$3d^9$	4		71	57
		4SQ		71	57

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
		5		79	65
		6		87	73
Cu^{3+}	$3d^8$	6	LS	68	54
D^+	$1s^0$	2		4	−10
Dy^{2+}	$4f^{10}$	6		121	107
		7		127	113
		8		133	129
Dy^{3+}	$4f^9$	6		105.2	91.2
		7		111	97
		8		116.7	102.7
		9		122.3	108.3
Er^{3+}	$4f^{11}$	6		103	89
		7		108.5	94.5
		8		114.4	100.4
		9		120.2	106.2
Eu^{2+}	$4f^7$	6		131	117
		7		134	120
		8		139	125
		9		144	130
		10		149	135
Eu^{3+}	$4f^6$	6		108.7	94.7
		7		115	101
		8		120.6	106.6
		9		126	112
F^-	$2p^6$	2		114.5	128.5
		3		116	130
		4		117	131
		6		119	133
F^{7+}	$1s^2$	6		22	8
Fe^{2+}	$3d^6$	4	HS	77	63
		4SQ	HS	78	64
		6	LS	75	61

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
			HS	92	78
		8	HS	106	92
Fe^{3+}	$3d^5$	4	HS	63	49
		5		72	58
		6	LS	69	55
			HS	78.5	64.5
		8	HS	92	78
Fe^{4+}	$3d^4$	6		72.5	58.5
Fe^{6+}	$3d^2$	4		39	25
Fr^{+}	$6p^6$	6		194	180
Ga^{3+}	$3d^{10}$	4		61	47
		5		69	55
		6		76	62
Gd^{3+}	$4f^7$	6		107.8	93.8
		7		114	100
		8		119.3	105.3
		9		124.7	110.7
Ge^{2+}	$4s^2$	6		87	73
Ge^{4+}	$3d^{10}$	4		53	39
		6		67	53
H^{+}	$1s^0$	1		−24	−38
		4		−4	−18
Hf^{4+}	$4f^{14}$	4		72	58
		6		85	71
		7		90	76
		8		97	83
Hg^{+}	$6s^1$	3		111	97
		6		133	119
Hg^{2+}	$5d^{10}$	2		83	69
		4		110	96
		6		116	102
		8		128	114

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
Ho^{3+}	$4f^{10}$	6		104.1	90.1
		8		115.5	101.5
		9		121.2	107.2
		10		126	112
I^{-}	$5p^{6}$	6		206	220
I^{5+}	$5s^{2}$	3PY		58	44
		6		109	95
I^{7+}	$4d^{10}$	4		56	42
		6		67	53
In^{3+}	$4d^{10}$	4		76	62
		6		94	80
		8		106	92
Ir^{3+}	$5d^{6}$	6		82	68
Ir^{4+}	$5d^{5}$	6		76.5	62.5
Ir^{5+}	$5d^{4}$	6		71	57
K^{+}	$3p^{6}$	4		151	137
		6		152	138
		7		160	146
		8		165	151
		9		169	155
		10		173	159
		12		178	164
La^{3+}	$4d^{10}$	6		117.2	103.2
		7		124	110
		8		130	116
		9		135.6	121.6
		10		141	127
		12		150	136
Li^{+}	$1s^{2}$	4		73	59
		6		90	76
		8		106	92
Lu^{3+}	$4f^{14}$	6		100.1	86.1

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
		8		111.7	97.7
		9		117.2	103.2
Mg^{2+}	$2p^6$	4		71	57
		5		80	66
		6		86	72
		8		103	89
Mn^{2+}	$3d^5$	4	HS	80	66
		5	HS	89	75
		6	LS	81	67
			HS	97	83
		7	HS	104	90
		8		110	96
Mn^{3+}	$3d^4$	5		72	58
		6	LS	72	58
			HS	78.5	64.5
Mn^{4+}	$3d^3$	4		53	39
		6		67	53
Mn^{5+}	$3d^2$	4		47	33
Mn^{6+}	$3d^1$	4		39.5	25.5
Mn^{7+}	$3p^6$	4		39	25
		6		60	46
Mo^{3+}	$4d^3$	6		83	69
Mo^{4+}	$4d^2$	6		79	65
Mo^{5+}	$4d^1$	4		60	46
		6		75	61
Mo^{6+}	$4p^6$	4		55	41
		5		64	50
		6		73	59
		7		87	73
N^{3-}	$2p^6$	4		132	146
N^{3+}	$2s^2$	6		30	16
N^{5+}	$1s^2$	3		4.4	−10.4

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
		6		27	13
Na^{+}	$2p^6$	4		113	99
		5		114	100
		6		116	102
		7		126	112
		8		132	118
		9		138	124
		12		153	139
Nb^{3+}	$4d^2$	6		86	72
Nb^{4+}	$4d^1$	6		82	68
		8		93	74
Nb^{5+}	$4p^6$	4		62	48
		6		78	64
		7		83	69
		8		88	74
Nd^{2+}	$4f^4$	8		143	129
		9		149	135
Nd^{3+}	$4f^3$	6		112.3	98.3
		8		124.9	110.9
		9		130.3	116.3
		12		141	127
Ni^{2+}	$3d^8$	4		69	55
		4SQ		63	49
		5		77	63
		6		83	69
Ni^{3+}	$3d^7$	6	LS	70	56
			HS	74	60
Ni^{4+}	$3d^6$	6	LS	62	48
No^{2+}	$5f^{14}$	6		124	110
Np^{2+}	$5f^5$	6		124	110
Np^{3+}	$5f^4$	6		115	101
Np^{4+}	$5f^3$	6		101	87

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
		8		112	98
Np^{5+}	$5f^2$	6		89	75
Np^{6+}	$5f^1$	6		86	72
Np^{7+}	$6p^6$	6		85	71
O^{2-}	$2p^6$	2		121	135
		3		122	136
		4		124	138
		6		126	140
		8		128	142
OH^-		2		116	132
		3		120	134
		4		121	135
		6		123	137
Os^{4+}	$5d^4$	6		77	63
Os^{5+}	$5d^3$	6		71.5	57.5
Os^{6+}	$5d^2$	5		63	49
		6		68.5	54.5
Os^{7+}	$5d^1$	6		66.5	52.5
Os^{8+}	$6p^6$	4		53	39
P^{3+}	$3s^2$	6		58	44
P^{5+}	$2p^6$	4		31	17
		5		43	29
		6		52	38
Pa^{3+}	$5f^2$	6		116	104
Pa^{4+}	$6d^1$	6		104	90
		8		115	101
Pa^{5+}	$6p^6$	6		92	78
		8		105	91
		9		109	95
Pb^{2+}	$6s^2$	4PY		112	98
		6		133	119
		7		137	123

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
		8		143	129
		9		149	135
		10		154	140
		11		159	145
		12		163	149
Pb^{4+}	$5d^{10}$	4		79	65
		5		87	73
		6		91.5	77.5
		8		108	94
Pd^{+}	$4d^{9}$	2		73	59
Pd^{2+}	$4d^{8}$	4SQ		78	64
		6		100	86
Pd^{3+}	$4d^{7}$	6		90	76
Pd^{4+}	$4d^{6}$	6		75.5	61.5
Pm^{3+}	$4f^{4}$	6		111	97
		8		123.3	109.3
		9		128.4	114.4
Po^{4+}	$6s^{2}$	6		108	94
		8		122	108
Po^{6+}	$5d^{10}$	6		81	67
Pr^{3+}	$4f^{2}$	6		113	99
		8		126.6	112.6
		9		131.9	117.9
Pr^{4+}	$4f^{1}$	6		99	85
		8		110	96
Pt^{2+}	$5d^{8}$	4SQ		74	60
		6		94	80
Pt^{4+}	$5d^{6}$	6		76.5	62.5
Pt^{5+}	$5d^{5}$	6		71	57
Pu^{3+}	$5f^{5}$	6		114	100
Pu^{4+}	$5f^{4}$	6		100	86
		8		110	96

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
Pu^{5+}	$5f^3$	6		88	74
Pu^{6+}	$5f^2$	6		85	71
Ra^{2+}	$6p^6$	8		162	148
		12		184	170
Rb^+	$4p^6$	6		166	152
		7		170	156
		8		175	161
		9		177	163
		10		180	166
		11		183	169
		12		186	172
		14		197	183
Re^{4+}	$5d^3$	6		77	63
Re^{5+}	$5d^2$	6		72	58
Re^{6+}	$5d^1$	6		69	55
Re^{7+}	$5p^6$	4		52	38
		6		67	53
Rh^{3+}	$4d^6$	6		80.5	66.5
Rh^{4+}	$4d^5$	6		74	60
Rh^{5+}	$4d^4$	6		69	55
Ru^{3+}	$4d^5$	6		82	68
Ru^{4+}	$4d^4$	6		76	62
Ru^{5+}	$4d^3$	6		70.5	56.5
Ru^{7+}	$4d^1$	4		52	38
Ru^{8+}	$4p^6$	4		50	36
S^{2-}	$3p^6$	6		170	184
S^{4+}	$3s^2$	6		51	37
S^{6+}	$2p^6$	4		26	12
		6		43	29
Sb^{3+}	$5s^2$	4PY		90	76
		5		94	80
		6		90	76

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
Sb^{5+}	$4d^{10}$	6		74	60
Sc^{3+}	$3p^{6}$	6		88.5	74.5
		8		101	87
Se^{2-}	$4p^{6}$	6		184	198
Se^{4+}	$4s^{2}$	6		64	50
Se^{6+}	$3d^{10}$	4		42	28
		6		56	42
Si^{4+}	$2p^{6}$	4		40	26
		6		54	40
Sm^{2+}	$4f^{6}$	7		136	122
		8		141	127
		9		146	132
Sm^{3+}	$4f^{5}$	6		109.8	95.8
		7		116	102
		8		121.9	107.9
		9		127.2	113.2
		12		138	124
Sn^{4+}	$4d^{10}$	4		69	55
		5		76	62
		6		83	69
		7		89	75
		8		95	81
Sr^{2+}	$4p^{6}$	6		132	118
		7		135	121
		8		140	126
		9		145	131
		10		150	136
		12		158	144
Ta^{3+}	$5d^{2}$	6		86	72
Ta^{4+}	$5d^{1}$	6		82	68
Ta^{5+}	$5p^{6}$	6		78	64
		7		83	69

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
		8		88	74
Tb^{3+}	$4f^8$	6		106.3	92.3
		7		112	98
		8		118	104
		9		123.5	109.5
Tb^{4+}	$4f^7$	6		90	76
		8		102	88
Tc^{4+}	$4d^3$	6		78.5	64.5
Tc^{5+}	$4d^2$	6		74	60
Tc^{7+}	$4p^6$	4		51	37
		6		70	56
Te^{2-}	$5p^6$	6		207	221
Te^{4+}	$5s^2$	3		66	52
		4		80	66
		6		111	97
Te^{6+}	$4d^{10}$	4		57	43
		6		70	56
Th^{4+}	$6p^6$	6		108	94
		8		119	105
		9		123	109
		10		127	113
		11		132	118
		12		135	121
Ti^{2+}	$3d^2$	6		100	86
Ti^{3+}	$3d^1$	6		81	67
Ti^{4+}	$3p^6$	4		56	42
		5		65	51
		6		74.5	60.5
		8		88	74
Tl^{+}	$6s^2$	6		164	150

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
		8		173	159
		12		184	170
Tl^{3+}	$5d^{10}$	4		89	75
		6		102.5	88.5
		8		112	98
Tm^{2+}	$4f^{13}$	6		117	103
		7		123	109
Tm^{3+}	$4f^{12}$	6		102	88
		8		113.4	99.4
		9		119.2	105.2
U^{3+}	$5f^{3}$	6		116.5	102.5
U^{4+}	$5f^{2}$	6		103	89
		7		109	95
		8		114	100
		9		119	105
		12		131	117
U^{5+}	$5f^{1}$	6		90	76
		7		98	84
U^{6+}	$6p^{6}$	2		59	45
		4		66	52
		6		87	73
		7		95	81
		8		100	86
V^{2+}	$3d^{3}$	6		93	79
V^{3+}	$3d^{2}$	6		78	64
V^{4+}	$3d^{1}$	5		67	53
		6		72	58
		8		86	72
V^{5+}	$3p^{6}$	4		49.5	35.5
		5		60	46

续表

离子	电子组态	配位数	自旋状态	晶体半径/pm	有效半径/pm
		6		68	54
W^{4+}	$5d^2$	6		80	66
W^{5+}	$5d^1$	6		76	62
W^{6+}	$5p^6$	4		56	42
		5		65	51
		6		74	60
Xe^{8+}	$4d^{10}$	4		54	40
		6		62	48
Y^{3+}	$4p^6$	6		104	90
		7		110	96
		8		115.9	101.9
		9		121.5	107.5
Yb^{2+}	$4f^{14}$	6		116	102
		7		122	108
		8		128	114
Yb^{3+}	$4f^{13}$	6		100.8	86.8
		7		106.5	92.5
		8		112.5	98.5
		9		118.2	104.2
Zn^{2+}	$3d^{10}$	4		74	60
		5		82	68
		6		88	74
		8		104	90
Zr^{4+}	$4p^6$	4		73	59
		5		80	66
		6		86	72
		7		92	78
		8		98	84
		9		103	89

注：(1) 本表取自文献 R.D.Shannon，Acta.Cryst，A32，751(1976)；

(2) SQ 表示平面四方形配位，PY 表示锥形配位，LS 表示低自旋态，HS 表示高自旋态。

A.5　32种点群的对称操作和特征标表

1. C_1(1)单、双值群的特征标表

C_1	E	$\overline{E}$
Γ_1	1	1
Γ_2	1	−1

2. $C_i(\overline{1})$单、双值群的特征标表

C_i	E	$\overline{E}$	I	$\overline{I}$	
Γ_1^+	1	1	1	1	S_x or S_y or S_z
Γ_1^-	1	1	−1	−1	x or y or z
Γ_2^+	1	−1	1	−1	$\phi(1/2,-1/2)$ or $\phi(1/2,1/2)$
Γ_2^-	1	−1	−1	1	$\Gamma_2^+\times\Gamma_1^-$

3. $C_2(2)$, $C_s(m)$单、双值群的特征标表

C_2	E	$\overline{E}$	C_2	$\overline{C_2}$	C_2群的基矢	C_s群的基矢
C_s	E	$\overline{E}$	σ	$\overline{\sigma}$		
Γ_1	1	1	1	1	S_z or z	S_z or x or y
Γ_2	1	1	−1	−1	S_x or x or S_y or y	S_x or S_y or z
Γ_3	1	−1	i	$-i$	$\phi(1/2,1/2)$	$\phi(1/2,1/2)$
Γ_4	1	−1	$-i$	i	$\phi(1/2,-1/2)$	$\phi(1/2,-1/2)$

4. $C_{2h}(2/m)$ 单、双值群的特征标表

C_{2h}	E	$\overline{E}$	C_2	$\overline{C_2}$	I	$\overline{I}$	σ_h	$\overline{\sigma_h}$	C_{2h} 群的基矢
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	S_z
Γ_2^+	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	S_y or S_x
Γ_1^-	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	z
Γ_2^-	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	x or y
Γ_3^+	1	−1	i	$-i$	1	−1	i	$-i$	$\phi(1/2,1/2)$
Γ_4^+	1	−1	$-i$	i	1	−1	$-i$	i	$\phi(1/2,-1/2)$
Γ_3^-	1	−1	i	$-i$	−1	1	$-i$	i	$\Gamma_3^+\times\Gamma_1^-$
Γ_4^-	1	−1	$-i$	i	−1	1	i	$-i$	$\Gamma_4^+\times\Gamma_1^-$

5. $D_2(222)$，$C_{2v}(mm)$ 单、双值群的特征标表

D_2	E	$\overline{E}$	C_2, $\overline{C_2}$	C_2', $\overline{C_2'}$	C_2'', $\overline{C_2''}$	D_2群的基矢	C_{2v}群的基矢
C_{2v}	E	$\overline{E}$	C_2, $\overline{C_2}$	σ_v, $\overline{\sigma_v}$	σ_v', $\overline{\sigma_v'}$		
Γ_1	1	1	1	1	1	R or xyz	z
Γ_2	1	1	−1	1	−1	S_y or y	S_y or x
Γ_3	1	1	1	−1	−1	S_z or z	S_z or xy
Γ_4	1	1	−1	−1	1	S_x or x	S_x or y
Γ_5	2	−2	0	0	0	$\phi(1/2,-1/2)$，$\phi(1/2,1/2)$	$\phi(1/2,-1/2)$，$\phi(1/2,1/2)$

6. $D_{2h}(mmm)$ 单、双值群的特征标表

D_{2h}	E	$\overline{E}$	C_2, $\overline{C_2}$	C_2', $\overline{C_2'}$	C_2'', $\overline{C_2''}$	I	$\overline{I}$	C_2, $\overline{C_2}$	σ_v, $\overline{\sigma_v}$	σ_v', $\overline{\sigma_v'}$	D_{2h}群的基矢
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R
Γ_2^+	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	S_y
Γ_3^+	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	S_z
Γ_4^+	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	S_x
Γ_1^-	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	xyz
Γ_2^-	1	1	−1	1	−1	−1	−1	1	−1	1	y
Γ_3^-	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z
Γ_4^-	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	x
Γ_5^+	2	−2	0	0	0	2	−2	0	0	0	$\phi(1/2,-1/2)$，$\phi(1/2,1/2)$
Γ_5^-	2	−2	0	0	0	−2	2	0	0	0	$\Gamma_5^+\times\Gamma_1^-$

7. $C_4(4)$，$S_4(\overline{4})$ 单、双值群的特征标表

C_4	E	$\overline{E}$	C_4	$\overline{C_4}$	C_2	$\overline{C_2}$	C_4^{-1}	$\overline{C_4^{-1}}$	C_4 群的基矢	S_4 群的基矢
S_4	E	$\overline{E}$	S_4^{-1}	$\overline{S_4^{-1}}$	C_2	$\overline{C_2}$	S_4	$\overline{S_4}$		
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	Z or S_z	S_z
Γ_2	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	xy	Z or xy
Γ_3	1	1	i	i	−1	−1	$-i$	$-i$	$-i(x+iy)$ or $-(S_x+iS_y)$	$-(S_x+iS_y)$ or $-i(x-iy)$

续表

C_4	E	$\overline{E}$	C_4	$\overline{C_4}$	C_2	$\overline{C_2}$	C_4^{-1}	$\overline{C_4^{-1}}$	C_4 群的基矢	S_4 群的基矢
S_4	E	$\overline{E}$	S_4^{-1}	$\overline{S_4^{-1}}$	C_2	$\overline{C_2}$	S_4	$\overline{S_4}$		
Γ_4	1	1	$-i$	$-i$	-1	-1	i	i	$i(x-iy)$ or (S_x-iS_y)	(S_x-iS_y) or $-i(x+iy)$
Γ_5	1	-1	ω	$-\omega$	i	$-i$	ω^3	ω	$\phi(1/2,1/2)$	$\phi(1/2,1/2)$
Γ_6	1	-1	$-\omega^3$	ω^3	$-i$	i	ω	$-\omega^3$	$\phi(1/2,-1/2)$	$\phi(1/2,-1/2)$
Γ_7	1	-1	$-\omega$	ω	i	$-i$	ω^3	$-\omega$	$\phi(3/2,-3/2)$	$\phi(3/2,-3/2)$
Γ_8	1	-1	ω^3	$-\omega^3$	$-i$	i	$-\omega$	ω^3	$\phi(3/2,3/2)$	$\phi(3/2,3/2)$

$\omega=\exp(\pi i/4)$

8. $C_{4h}(4/m)$ 单、双值群的特征标表与基矢

C_{4h}	E	$\overline{E}$	C_4	$\overline{C_4}$	C_2	$\overline{C_2}$	C_4^{-1}	$\overline{C_4^{-1}}$	I	$\overline{I}$	S_4^{-1}	$\overline{S_4^{-1}}$	σ_h	$\overline{\sigma_h}$	S_4	$\overline{S_4}$	C_{4h} 群的基矢
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	S_z
Γ_2^+	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	xy
Γ_3^+	1	1	i	i	-1	-1	$-i$	$-i$	1	1	i	i	-1	-1	$-i$	$-i$	$-(S_x+iS_y)$
Γ_4^+	1	1	$-i$	$-i$	-1	-1	i	i	1	1	$-i$	$-i$	-1	-1	i	i	(S_x-iS_y)
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z
Γ_2^-	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	Xyz
Γ_3^-	1	1	i	i	-1	-1	$-i$	$-i$	-1	-1	$-i$	$-i$	1	1	i	i	$-i(x+iy)$
Γ_4^-	1	1	$-i$	$-i$	-1	-1	i	i	-1	-1	i	i	1	1	$-i$	$-i$	$i(x-iy)$
Γ_5^+	1	-1	ω	$-\omega$	i	$-i$	$-\omega^3$	ω^3	1	-1	ω	$-\omega$	i	$-i$	$-\omega^3$	ω^3	$\phi(1/2,1/2)$
Γ_6^+	1	-1	$-\omega^3$	ω^3	$-i$	i	ω	$-\omega$	1	-1	$-\omega^3$	ω^3	$-i$	$-i$	ω	$-\omega$	$\phi(1/2,-1/2)$
Γ_7^+	1	-1	$-\omega$	ω	i	$-i$	ω^3	$-\omega^3$	1	-1	$-\omega$	ω	i	$-i$	ω^3	$-\omega^3$	$\phi(3/2,-3/2)$
Γ_8^+	1	-1	ω^3	$-\omega^3$	$-i$	i	$-\omega$	ω	1	-1	ω^3	$-\omega^3$	$-i$	i	$-\omega$	ω	$\phi(3/2, 3/2)$
Γ_5^-	1	-1	ω	$-\omega$	i	$-i$	$-\omega^3$	ω^3	-1	1	$-\omega$	ω	$-i$	i	ω^3	$-\omega^3$	$\Gamma_5^+\times\Gamma_1^-$
Γ_6^-	1	-1	$-\omega^3$	ω^3	$-i$	i	ω	$-\omega$	-1	1	ω^3	$-\omega^3$	i	$-i$	$-\omega$	ω	$\Gamma_6^+\times\Gamma_1^-$
Γ_7^-	1	-1	$-\omega$	ω	i	$-i$	ω^3	$-\omega^3$	-1	1	ω	$-\omega$	$-i$	i	$-\omega^3$	ω^3	$\Gamma_7^+\times\Gamma_1^-$
Γ_8^-	1	-1	ω^3	$-\omega^3$	$-i$	i	$-\omega$	ω	-1	1	$-\omega^3$	ω^3	i	$-i$	ω	$-\omega$	$\Gamma_8^+\times\Gamma_1^-$

$\omega=\exp(\pi i/4)$

9. $D_4(422)$，$C_{4v}(4mm)$和$D_{2d}(\bar{4}2m)$单、双值群的特征标表

D_4	E	$\bar{E}$	$2C_4$	$2\overline{C_4}$	C_2 / $\overline{C_2}$	$2C_2'$ / $2\overline{C_2'}$	$2C_2''$ / $2\overline{C_2''}$	D_4 群的基矢	D_{4v} 群的基矢	D_{2d} 群的基矢
C_{4v}	E	$\bar{E}$	$2C_4$	$2\overline{C_4}$	C_2 / $\overline{C_2}$	$2\sigma_v$ / $2\overline{\sigma_v}$	$2\sigma_d$ / $2\overline{\sigma_d}$			
D_{2d}	E	$\bar{E}$	$2S_4$	$2\overline{S_4}$	C_2 / $\overline{C_2}$	$2C_2'$ / $2\overline{C_2'}$	$2\sigma_d$ / $2\overline{\sigma_d}$			
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	R	R or z	R
Γ_2	1	1	1	1	1	-1	-1	Z or S_z	S_z	S_z
Γ_3	1	1	-1	-1	1	1	-1	(x^2-y^2)	(x^2-y^2)	(x^2-y^2)
Γ_4	1	1	-1	-1	1	-1	1	xy	xy	xy or z
Γ_5	2	2	0	0	-2	0	0	S_x, S_y, xy	S_x, S_y	S_x, S_y, xy
Γ_6	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	$\phi(1/2,-1/2)$ $\phi(1/2,1/2)$	$\phi(1/2,-1/2)$ $\phi(1/2,1/2)$	$\phi(1/2,-1/2)$ $\phi(1/2,1/2)$
Γ_7	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	$\Gamma_6\times\Gamma_3$	$\Gamma_6\times\Gamma_3$	$\Gamma_6\times\Gamma_3$

10. $D_{4h}(4/mmm)$单、双值群的特征标表

D_{4h}	E	$\bar{E}$	$2C_4$	$2\overline{C_4}$	C_2 / $\overline{C_2}$	$2C_2'$ / $2\overline{C_2'}$	$2C_2''$ / $2\overline{C_2''}$	I	$\bar{I}$	$2S_4^{-1}$	$2\overline{S_4^{-1}}$	σ_h / $\overline{\sigma_h}$	$2\sigma_v$ / $2\overline{\sigma_v}$	$2\sigma_d$ / $2\overline{\sigma_d}$	D_{4h} 群的基矢
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R
Γ_2^+	1	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	S_z
Γ_3^+	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	(x^2-y^2)
Γ_4^+	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	xy
Γ_5^+	2	2	0	0	-2	0	0	2	2	0	0	-2	0	0	S_x, S_y
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$(x^2-y^2), xyz$
Γ_2^-	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
Γ_3^-	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	xyz
Γ_4^-	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	$(x^2-y^2)z$
Γ_5^-	2	2	0	0	-2	0	0	-2	-2	0	0	2	0	0	x, y
Γ_6^+	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	$\phi(1/2,-1/2)$, $\phi(1/2,1/2)$
Γ_7^+	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	$\Gamma_6^+\times\Gamma_3^+$
Γ_6^-	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	-2	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	$\Gamma_6^+\times\Gamma_1^-$
Γ_7^-	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	-2	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	$\Gamma_6^+\times\Gamma_3^-$

11. $C_3(3)$ 单、双值群的特征标表和基矢

C_3	E	$\overline{E}$	C_3	$\overline{C_3}$	C_3^{-1}	$\overline{C_3^{-1}}$	C_3 群的基矢
Γ_1	1	1	1	1	1	1	z or S_z
Γ_2	1	1	ω^2	ω^2	$-\omega$	$-\omega$	$-i(x+iy)$ or $-(S_x+iS_y)$
Γ_3	1	1	$-\omega$	$-\omega$	ω^2	ω^2	$i(x-iy)$ or (S_x-iS_y)
Γ_4	1	-1	ω	$-\omega$	$-\omega^2$	ω^2	$\phi(1/2,1/2)$
Γ_5	1	-1	$-\omega^2$	ω^2	ω	$-\omega$	$\phi(1/2,-1/2)$
Γ_6	1	-1	-1	1	-1	1	$\phi(3/2,3/2)$ or $\phi(3/2,-3/2)$

$\omega=\exp(\pi i/3)$

12. $D_3(32)$，$C_{3v}(3m)$ 单、双值群的特征标表和基矢

D_3	E	$\overline{E}$	C_3	$\overline{C_3}$	C_2'	$\overline{C_2'}$	D_3 群的基矢	C_{3v}群的基矢
C_{3v}	E	$\overline{E}$	C_3	$\overline{C_3}$	σ_v	$\overline{\sigma_v}$		
Γ_1	1	1	1	1	1	1	R	R or z
Γ_2	1	1	1	1	-1	-1	S_z or z	S_z
Γ_3	2	2	-1	-1	0	0	(S_x-iS_y), $-(S_x+iS_y)$	(S_x-iS_y), $-(S_x+iS_y)$
Γ_4	2	-2	1	-1	0	0	$\phi(1/2,1/2)$ $\phi(1/2,-1/2)$	$\phi(1/2,1/2)$ $\phi(1/2,-1/2)$
Γ_5	1	-1	-1	1	i	$-i$	$\phi(3/2,-3/2)$ $-i\phi(3/2,3/2)$	$\phi(3/2,-3/2)$ $-i\phi(3/2,3/2)$
Γ_6	1	-1	-1	1	$-i$	i	$-\phi(3/2,-3/2)$ $+i\phi(3/2,3/2)$	$-\phi(3/2,-3/2)$ $+i\phi(3/2,3/2)$

13. $C_{3i}(\overline{3})$ 单、双值群的特征标表和基矢

C_{3i}	E	$\overline{E}$	C_3	$\overline{C_3}$	C_3^{-1}	$\overline{C_3^{-1}}$	I	$\overline{I}$	S_6^{-1}	$\overline{S_6^{-1}}$	S_6	$\overline{S_6}$	C_{3i}群的基矢
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R or S_z
Γ_2^+	1	1	ω^2	ω^2	$-\omega$	$-\omega$	1	1	ω^2	ω^2	$-\omega$	$-\omega$	$-(S_x+iS_y)$
Γ_3^+	1	1	$-\omega$	$-\omega$	ω^2	ω^2	1	1	$-\omega$	$-\omega$	ω^2	ω^2	(S_x-iS_y)
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z
Γ_2^-	1	1	ω^2	ω^2	$-\omega$	$-\omega$	-1	-1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	ω	ω	$-i(x+iy)$
Γ_3^-	1	1	$-\omega$	$-\omega$	ω^2	ω^2	-1	-1	ω	ω	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$i(x-iy)$

续表

C_{3i}	E	$\overline{E}$	C_3	$\overline{C_3}$	C_3^{-1}	$\overline{C_3^{-1}}$	I	$\overline{I}$	S_6^{-1}	$\overline{S_6^{-1}}$	S_6	$\overline{S_6}$	C_{3i}群的基矢
Γ_4^+	1	−1	ω	$-\omega$	$-\omega^2$	ω^2	1	−1	ω	$-\omega$	$-\omega^2$	ω^2	$\phi(1/2,1/2)$
Γ_5^+	1	−1	$-\omega^2$	ω^2	ω	$-\omega$	1	−1	$-\omega^2$	ω^2	ω	$-\omega$	$\phi(1/2,-1/2)$
Γ_6^+	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	1	$\phi(3/2,3/2)$ or $\phi(3/2,-3/2)$
Γ_4^-	1	−1	ω	$-\omega$	$-\omega^2$	ω^2	−1	1	$-\omega$	ω	ω^2	$-\omega^2$	$\Gamma_4^+\times\Gamma_1^-$
Γ_5^-	1	−1	$-\omega^2$	ω^2	ω	$-\omega$	−1	1	ω^2	$-\omega^2$	$-\omega$	ω	$\Gamma_5^+\times\Gamma_1^-$
Γ_6^-	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	$\Gamma_6^+\times\Gamma_1^-$

$\omega=\exp(\pi i/3)$

14. $D_{3d}(\bar{3}m)$ 单、双值群的特征标表和基矢

D_{3d}	E	$\overline{E}$	$2C_3$	$2\overline{C_3}$	$3C_2'$	$3\overline{C_2'}$	I	$\overline{I}$	$2S_6$	$2\overline{S_6}$	$3\sigma_d$	$3\overline{\sigma_d}$	D_{3d}群的基矢
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R
Γ_2^+	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	S_z
Γ_3^+	2	2	−1	−1	0	0	2	2	−1	−1	0	0	(S_x-iS_y), $-(S_x+iS_y)$
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	zS_z
Γ_2^-	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z
Γ_3^-	2	2	−1	−1	0	0	−2	−2	1	1	0	0	$i(x-iy)$, $-i(x+iy)$
Γ_4^+	2	−2	1	−1	0	0	2	−2	1	−1	0	0	$\phi(1/2,1/2)$, $\phi(1/2,-1/2)$
Γ_5^+	1	−1	−1	1	i	$-i$	1	−1	−1	1	i	$-i$	$\phi(3/2,-3/2)$ $-i\phi(3/2,3/2)$
Γ_6^+	1	−1	−1	1	$-i$	i	1	−1	−1	1	$-i$	i	$-\phi(3/2,3/2)$ $-i\phi(3/2,-3/2)$
Γ_4^-	2	−2	1	−1	0	0	−2	2	−1	1	0	0	$\Gamma_4^+\times\Gamma_1^-$
Γ_5^-	1	−1	−1	1	i	$-i$	−1	1	1	−1	$-i$	i	$\Gamma_5^+\times\Gamma_1^-$
Γ_6^-	1	−1	−1	1	$-i$	i	−1	1	1	−1	i	$-i$	$\Gamma_6^+\times\Gamma_1^-$

15. $C_6(6)$,$C_{3h}(\bar{6})$ 单、双值群的特征标表和基矢

C_6	E	$\overline{E}$	C_6	$\overline{C_6}$	C_3	$\overline{C_3}$	C_2	$\overline{C_2}$	C_3^{-1}	$\overline{C_3^{-1}}$	C_6^{-1}	$\overline{C_6^{-1}}$	C_6 群的基矢	C_{3h} 群的基矢
C_{3h}	E	$\overline{E}$	S_3^{-1}	$\overline{S_3^{-1}}$	C_3	$\overline{C_3}$	σ_h	$\overline{\sigma_h}$	C_3^{-1}	$\overline{C_3^{-1}}$	S_3	$\overline{S_3}$		
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R or z or S_z	R
Γ_2	1	1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	ω^4	ω^4	1	1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	ω^4	ω^4	$(x-iy)^2$	$(x-iy)^2$
Γ_3	1	1	ω^4	ω^4	$-\omega^2$	$-\omega^2$	1	1	ω^4	ω^4	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$(x+iy)^2$	$(x+iy)^2$
Γ_4	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$(x\pm iy)^3$	z
Γ_5	1	1	ω^2	ω^2	ω^4	ω^4	-1	-1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$-\omega^4$	$-\omega^4$	$-(S_x+iS_y)$	$-(S_x+iS_y)$
Γ_6	1	1	$-\omega^4$	$-\omega^4$	$-\omega^2$	$-\omega^2$	-1	-1	ω^4	ω^4	ω^2	ω^2	(S_x-iS_y)	(S_x-iS_y)
Γ_7	1	-1	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$	i	$-i$	$-\omega^4$	ω^4	$-\omega^5$	ω^5	$\phi(1/2,1/2)$	$\phi(1/2,1/2)$
Γ_8	1	-1	$-\omega^5$	ω^5	$-\omega^4$	ω^4	$-i$	i	ω^2	$-\omega^2$	ω	$-\omega$	$\phi(1/2,-1/2)$	$\phi(1/2,-1/2)$
Γ_9	1	-1	$-\omega$	ω	ω^2	$-\omega^2$	$-i$	i	$-\omega^4$	ω^4	ω^5	$-\omega^5$	$\phi(1/2,-5/2)$	$\phi(1/2,-5/2)$
Γ_{10}	1	-1	ω^5	$-\omega^5$	$-\omega^4$	ω^4	i	$-i$	ω^2	$-\omega^2$	$-\omega$	ω	$\phi(1/2,5/2)$	$\phi(1/2,5/2)$
Γ_{11}	1	-1	$-i$	i	-1	1	i	$-i$	-1	1	i	$-i$	$\phi(1/2,-3/2)$	$\phi(1/2,-3/2)$
Γ_{12}	1	-1	i	$-i$	-1	1	$-i$	i	-1	1	$-i$	i	$\phi(1/2,3/2)$	$\phi(1/2,3/2)$

$\omega=\exp(\pi i/6)$

16. $C_{6h}(6/m)$ 单值群的特征标表和基矢

C_{6h}	E	$\overline{E}$	C_6	$\overline{C_6}$	C_3	$\overline{C_3}$	C_2	$\overline{C_2}$	C_3^{-1}	$\overline{C_3^{-1}}$	C_6^{-1}	$\overline{C_6^{-1}}$	I	$\overline{I}$	S_3^{-1}	$\overline{S_3^{-1}}$	S_6^{-1}	$\overline{S_6^{-1}}$	σ_h	$\overline{\sigma_h}$	S_6	$\overline{S_6}$	S_3	$\overline{S_3}$	C_{6h}群的基矢
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R
Γ_2^+	1	1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	ω^4	ω^4	1	1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	ω^4	ω^4	1	1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	ω^4	ω^4	1	1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	ω^4	ω^4	$(x-iy)^2$
Γ_3^+	1	1	ω^4	ω^4	$-\omega^2$	$-\omega^2$	1	1	ω^4	ω^4	$-\omega^2$	$-\omega^2$	1	1	ω^4	ω^4	$-\omega^2$	$-\omega^2$	1	1	ω^4	ω^4	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$(x+iy)^2$
Γ_4^+	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$\Gamma_1^-\times\Gamma_4^-$
Γ_5^+	1	1	ω^2	ω^2	ω^4	ω^4	-1	-1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$-\omega^4$	$-\omega^4$	1	1	ω^2	ω^2	ω^4	ω^4	-1	-1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$-\omega^4$	$-\omega^4$	$-(S_x+iS_y)$
Γ_6^+	1	1	$-\omega^4$	$-\omega^4$	$-\omega^2$	$-\omega^2$	-1	-1	ω^4	ω^4	ω^2	ω^2	1	1	$-\omega^4$	$-\omega^4$	$-\omega^2$	$-\omega^2$	1	1	ω^4	ω^4	ω^2	ω^2	(S_x-iS_y)
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	Z
Γ_2^-	1	1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	ω^4	ω^4	1	1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	ω^4	ω^4	-1	-1	ω^2	ω^2	$-\omega^4$	$-\omega^4$	-1	-1	ω^2	ω^2	$-\omega^4$	$-\omega^4$	$\Gamma_1^-\times\Gamma_2^+$
Γ_3^-	1	1	ω^4	ω^4	$-\omega^2$	$-\omega^2$	1	1	ω^4	ω^4	$-\omega^2$	$-\omega^2$	-1	-1	$-\omega^4$	$-\omega^4$	ω^2	ω^2	-1	-1	$-\omega^4$	$-\omega^4$	ω^2	ω^2	$\Gamma_1^-\times\Gamma_3^+$
Γ_4^-	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	$(x\pm iy)^3$
Γ_5^-	1	1	ω^2	ω^2	ω^4	ω^4	-1	-1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$-\omega^4$	$-\omega^4$	-1	-1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$-\omega^4$	$-\omega^4$	1	1	ω^2	ω^2	ω^4	ω^4	$-(x+iy)$
Γ_6^-	1	1	$-\omega^4$	$-\omega^4$	$-\omega^2$	$-\omega^2$	-1	-1	ω^4	ω^4	ω^2	ω^2	-1	-1	ω^4	ω^4	ω^2	ω^2	1	1	$-\omega^4$	$-\omega^4$	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$(x-iy)$

续表

C_{6h}	E	$\overline{E}$	C_6	$\overline{C_6}$	C_3	$\overline{C_3}$	C_2	$\overline{C_2}$	C_3^{-1}	$\overline{C_3^{-1}}$	C_6^{-1}	$\overline{C_6^{-1}}$	I	$\overline{I}$	S_3^{-1}	$\overline{S_3^{-1}}$	S_6^{-1}	$\overline{S_6^{-1}}$	σ_h	$\overline{\sigma_h}$	S_6	$\overline{S_6}$	S_3	$\overline{S_3}$	C_{6h}群的基矢
Γ_7^+	1	-1	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$	i	$-i$	$-\omega^4$	ω^4	$-\omega^5$	ω^5	1	-1	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$	i	$-i$	$-\omega^4$	ω^4	$-\omega^5$	ω^5	$\phi(1/2,1/2)$
Γ_8^+	1	-1	$-\omega^5$	ω^5	$-\omega^4$	ω^4	$-i$	i	ω^2	$-\omega^2$	ω	$-\omega$	1	-1	$-\omega^5$	ω^5	$-\omega^4$	ω^4	$-i$	i	ω^2	$-\omega^2$	ω	$-\omega$	$\phi(1/2,-1/2)$
Γ_9^+	1	-1	$-\omega$	ω	ω^2	$-\omega^2$	$-i$	i	$-\omega^4$	ω^4	ω^5	$-\omega^5$	1	-1	$-\omega$	ω	ω^2	$-\omega^2$	$-i$	i	$-\omega^4$	ω^4	ω^5	$-\omega^5$	$\phi(5/2,-5/2)$
Γ_{10}^+	1	-1	ω^5	$-\omega^5$	$-\omega^4$	ω^4	i	$-i$	ω^2	$-\omega^2$	$-\omega$	ω	1	-1	ω^5	$-\omega^5$	$-\omega^4$	ω^4	i	$-i$	ω^2	$-\omega^2$	$-\omega$	ω	$\phi(5/2,5/2)$
Γ_{11}^+	1	-1	$-i$	i	-1	1	i	$-i$	-1	1	i	$-i$	1	-1	$-i$	i	-1	1	i	$-i$	-1	1	i	$-i$	$\phi(3/2,-3/2)$
Γ_{12}^+	1	-1	i	$-i$	-1	1	$-i$	i	-1	1	$-i$	i	1	-1	i	$-i$	-1	1	$-i$	i	-1	1	$-i$	i	$\phi(3/2,3/2)$
Γ_7^-	1	1	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$	i	$-i$	$-\omega^4$	ω^4	$-\omega^5$	ω^5	-1	1	$-\omega$	ω	$-\omega^2$	ω^2	$-i$	i	ω^4	$-\omega^4$	ω^5	$-\omega^5$	$\Gamma_7^+\times\Gamma_1^-$
Γ_8^-	1	-1	$-\omega^5$	ω^5	$-\omega^4$	ω^4	$-i$	i	ω^2	$-\omega^2$	ω	$-\omega$	-1	1	ω^5	$-\omega^5$	ω^4	$-\omega^4$	i	$-i$	$-\omega^2$	ω^2	$-\omega$	ω	$\Gamma_8^+\times\Gamma_1^-$
Γ_9^-	1	-1	$-\omega$	ω	ω^2	$-\omega^2$	$-i$	i	$-\omega^4$	ω^4	ω^5	$-\omega^5$	-1	1	ω	$-\omega$	$-\omega^2$	ω^2	i	$-i$	ω^4	$-\omega^4$	$-\omega^5$	ω^5	$\Gamma_9^+\times\Gamma_1^-$
Γ_{10}^-	1	-1	ω^5	$-\omega^5$	$-\omega^4$	ω^4	i	$-i$	ω^2	$-\omega^2$	$-\omega$	ω	-1	1	$-\omega^5$	ω^5	ω^4	$-\omega^4$	$-i$	i	$-\omega^2$	ω^2	ω	$-\omega$	$\Gamma_{10}^+\times\Gamma_1^-$
Γ_{11}^-	1	-1	$-i$	i	-1	1	i	$-i$	-1	1	i	$-i$	-1	1	i	$-i$	1	-1	$-i$	i	1	-1	$-i$	i	$\Gamma_{11}^+\times\Gamma_1^-$
Γ_{12}^-	1	-1	i	$-i$	-1	1	$-i$	i	-1	1	$-i$	i	-1	1	$-i$	i	1	-1	i	$-i$	1	-1	i	$-i$	$\Gamma_{12}^+\times\Gamma_1^-$

$\omega=\exp(\pi i/6)$

17. $D_6(622)$，$C_{6v}(6mm)$ 和 $D_{3h}(\bar{6}m2)_v$ 单、双值群的特征标表和基矢

D_6	E	$\overline{E}$	$\frac{C_2}{C_2}$	$2C_3$	$2\overline{C_3}$	$2C_6$	$2\overline{C_6}$	$\frac{3C'_2}{3C'_2}$	$\frac{3C''_2}{3C''_2}$			
C_{6v}	E	$\overline{E}$	$\frac{C_2}{C_2}$	$2C_3$	$2\overline{C_3}$	$2C_6$	$2\overline{C_6}$	$\frac{3\sigma_d}{3\sigma_d}$	$\frac{3\sigma_v}{3\sigma_v}$	D_6群的基矢	C_{6v}群的基矢	D_{3h}群的基矢
D_{3h}	E	$\overline{E}$	$\frac{\sigma_h}{\sigma_h}$	$2C_3$	$2\overline{C_3}$	$2S_3$	$2\overline{S_3}$	$\frac{3C'_2}{3C'_2}$	$\frac{3\sigma_v}{3\sigma_v}$			
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R	R or z	R
Γ_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	S_z or z	S_z	S_z
Γ_3	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	y^3-3yx^2	x^3-3xy^2	zS_z
Γ_4	1	1	−1	1	1	−1	−1	−1	1	x^3-3xy^2	y^3-3yx^2	z
Γ_5	2	2	−2	−1	−1	1	1	0	0	(S_x-iS_y)，$-(S_x+iS_y)$	(S_x-iS_y)，$-(S_x+iS_y)$	$\Gamma_3\times\Gamma_6$
Γ_6	2	2	2	−1	−1	−1	−1	0	0	$\Gamma_3\times\Gamma_5$	$\Gamma_3\times\Gamma_5$	(S_x-iS_y)，$-(S_x+iS_y)$
Γ_7	2	−2	0	1	−1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0	$\phi(1/2,-1/2)$，$\phi(1/2,1/2)$	$\phi(1/2,-1/2)$，$\phi(1/2,1/2)$	$\phi(1/2,-1/2)$，$\phi(1/2,1/2)$
Γ_8	2	−2	0	1	−1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0	$\Gamma_7\times\Gamma_3$	$\Gamma_7\times\Gamma_3$	$\Gamma_7\times\Gamma_3$
Γ_9	2	−2	0	−2	2	0	0	0	0	$\phi(3/2,-3/2)$，$\phi(3/2,3/2)$	$\phi(3/2,-3/2)$，$\phi(3/2,3/2)$	$\phi(3/2,-3/2)$，$\phi(3/2,3/2)$

18. D_{6h}(6/mmm)单、双值群的特征标表和基矢

D_{6h}	E	$\overline{E}$	C_2 / $\overline{C}_2$	$2C_3$	$2\overline{C}_3$	$2C_6$	$2\overline{C}_6$	$3C'_2$ / $3\overline{C}'_2$	$3C''_2$ / $3\overline{C}''_2$	I	$\overline{I}$	σ_h / $\overline{\sigma}_h$	$2S_6$	$2\overline{S}_6$	$2S_3$	$2\overline{S}_3$	$3\sigma_d$ / $3\overline{\sigma}_d$	$3\sigma_v$ / $3\overline{\sigma}_v$	D_{6h}群的基矢
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R
Γ_2^+	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	S_z
Γ_3^+	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	$z(x^3-3xy^2)$
Γ_4^+	1	1	−1	1	1	−1	−1	−1	1	1	1	−1	1	1	−1	−1	−1	1	$z(y^3-3yx^2)$
Γ_5^+	2	2	−2	−1	−1	1	1	0	0	2	2	−2	−1	−1	1	1	0	0	(S_x-iS_y), $-(S_x+iS_y)$
Γ_6^+	2	2	2	−1	−1	−1	−1	0	0	2	2	2	−1	−1	−1	−1	0	0	$\Gamma_5^+\times\Gamma_3^-$
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	zS_z
Γ_2^-	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z
Γ_3^-	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	(y^3-3yx^2)
Γ_4^-	1	1	−1	1	1	−1	−1	−1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	1	−1	(x^3-3xy^2)
Γ_5^-	2	2	−2	−1	−1	1	1	0	0	−2	−2	2	1	1	−1	−1	0	0	$(x-iy)$, $-(x+iy)$
Γ_6^-	2	2	2	−1	−1	−1	−1	0	0	−2	−2	−2	1	1	1	1	0	0	$\Gamma_5^+\times\Gamma_3^-$
Γ_7^+	2	−2	0	1	−1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0	2	−2	0	1	−1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0	$\phi(1/2,-1/2)$, $\phi(1/2,1/2)$
Γ_8^+	2	−2	0	1	−1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0	2	−2	0	1	−1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0	$\Gamma_7^+\times\Gamma_3^+$
Γ_9^+	2	−2	0	−2	2	0	0	0	0	2	−2	0	−2	2	0	0	0	0	$\phi(3/2,-3/2)$, $\phi(3/2,3/2)$
Γ_7^-	2	−2	0	1	−1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0	−2	2	0	−1	1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0	$\Gamma_7^+\times\Gamma_1^-$
Γ_8^-	2	−2	0	1	−1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0	−2	2	0	−1	1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0	$\Gamma_7^+\times\Gamma_3^-$
Γ_9^-	2	−2	0	−2	2	0	0	0	0	−2	2	0	2	−2	0	0	0	0	$\Gamma_9^+\times\Gamma_1^-$

19. $T(23)$ 单、双值群的特征标表和基矢

T	E	$\overline{E}$	$\frac{3C_2}{3\overline{C_2}}$	$4C_3$	$4\overline{C_3}$	$4C_3^{-1}$	$4\overline{C_3^{-1}}$	T 群的基矢
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	R or xyz
Γ_2	1	1	1	ω	ω	ω^2	ω^2	$1/\sqrt{2}(u+iv)$
Γ_3	1	1	1	ω^2	ω^2	ω	ω	$1/\sqrt{2}(u-iv)$
Γ_4	3	3	-1	0	0	0	0	S_x, S_y, S_z
Γ_5	2	-2	0	1	-1	1	-1	$\phi(1/2,-1/2), \phi(1/2,1/2)$
Γ_6	2	-2	0	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$	$\psi^6_{-1/2}, \psi^6_{1/2}$
Γ_7	2	-2	0	ω^2	$-\omega^2$	ω	$-\omega$	Γ_6^*

$\omega=\exp(2\pi i/3)$

$u=3z^3-r^2,\quad v=\sqrt{3}(x^2-y^2)$

$$\psi^6_{-1/2}=1/\sqrt{2}\left(\left|-\frac{1}{2}\right\rangle-i\left|\frac{3}{2}\right\rangle\right),\quad \psi^6_{1/2}=-1/\sqrt{2}\left(\left|\frac{1}{2}\right\rangle-i\left|-\frac{3}{2}\right\rangle\right)$$

$$\psi^7_{-1/2}=1/\sqrt{2}\left(\left|\frac{1}{2}\right\rangle+i\left|-\frac{3}{2}\right\rangle\right),\quad \psi^7_{1/2}=1/\sqrt{2}\left(\left|-\frac{1}{2}\right\rangle+i\left|\frac{3}{2}\right\rangle\right)$$

20. $T_h(m\bar{3})$ 单、双值群的特征标表和基矢

T_h	E	$\overline{E}$	$\frac{3C_2}{3\overline{C_2}}$	$4C_3$	$4\overline{C_3}$	$4C_3^{-1}$	$4\overline{C_3^{-1}}$	I	$\overline{I}$	$\frac{3\sigma_h}{3\overline{\sigma_h}}$	$4S_6^{-1}$	$4\overline{S_6^{-1}}$	$4S_6$	$4\overline{S_6}$	T_h群的基矢
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R
Γ_2^+	1	1	1	ω	ω	ω^2	ω^2	1	1	1	ω	ω	ω^2	ω^2	$1/\sqrt{2}(u+iv)$
Γ_3^+	1	1	1	ω^2	ω^2	ω	ω	1	1	1	ω^2	ω^2	ω	ω	$1/\sqrt{2}(u-iv)$
Γ_4^+	3	3	-1	0	0	0	0	3	3	-1	0	0	0	0	S_x, S_y, S_z
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	xyz
Γ_2^-	1	1	1	ω	ω	ω^2	ω^2	-1	-1	-1	$-\omega$	$-\omega$	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$\Gamma_2^+\times\Gamma_1^-$
Γ_3^-	1	1	1	ω^2	ω^2	ω	ω	-1	-1	-1	$-\omega^2$	$-\omega^2$	$-\omega$	$-\omega$	$\Gamma_3^+\times\Gamma_1^-$
Γ_4^-	3	3	-1	0	0	0	0	-3	-3	1	0	0	0	0	x, y, z
Γ_5^+	2	-2	0	1	-1	1	-1	2	-2	0	1	-1	1	-1	$\phi(1/2,-1/2)$, $\phi(1/2,1/2)$
Γ_6^+	2	-2	0	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$	2	-2	0	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$	$\Gamma_5^+\times\Gamma_2^+$
Γ_7^+	2	-2	0	ω^2	$-\omega^2$	ω	$-\omega$	2	-2	0	ω^2	$-\omega^2$	ω	$-\omega$	$(\Gamma_6^+)^※$
Γ_5^-	2	-2	0	1	-1	1	-1	-2	2	0	-1	1	-1	1	$\Gamma_5^+\times\Gamma_1^-$
Γ_6^-	2	-2	0	ω	$-\omega$	ω^2	$-\omega^2$	-2	2	0	$-\omega$	ω	$-\omega^2$	ω^2	$\Gamma_5^+\times\Gamma_2^-$
Γ_7^-	2	-2	0	ω^2	$-\omega^2$	ω	$-\omega$	-2	2	0	$-\omega^2$	ω^2	$-\omega$	ω	$(\Gamma_6^-)^※$

$\omega=\exp(2\pi i/3)$

$u=3z^3-r^2,\quad v=\sqrt{3}(x^2-y^2)$

21. $O(432)$，$T_d(\bar{4}3m)$ 单、双值群的特征标表和基矢

O	E	$\overline{E}$	$8C_3$	$8\overline{C_3}$	$3C_2$ / $3\overline{C_2}$	$6C_4$	$6\overline{C_4}$	$6C_2'$ / $6\overline{C_2'}$	O群的基矢	T_d群的基矢
T_d	E	$\overline{E}$	$8C_3$	$8\overline{C_3}$	$3C_2$ / $3\overline{C_2}$	$6S_4$	$6\overline{S_4}$	$6\sigma_d$ / $6\overline{\sigma_d}$		
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	R	R or xyz
Γ_2	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	xyz	$S_xS_yS_z$
Γ_3	2	2	−1	−1	1	0	0	0	$(2z^2-x^2-y^2)$，$\sqrt{3}(x^2-y^2)$	$(2z^2-x^2-y^2)$，$\sqrt{3}(x^2-y^2)$
Γ_4	3	3	0	0	−1	1	1	−1	S_x，S_y，S_z	S_x，S_y，S_z
Γ_5	3	3	0	0	−1	−1	−1	1	yz，xz，xy	z, y, z
Γ_6	2	−2	1	−1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	$\phi(1/2,-1/2)$，$\phi(1/2,1/2)$	$\phi(1/2,-1/2)$，$\phi(1/2,1/2)$
Γ_7	2	−2	1	−1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	$\Gamma_6\times\Gamma_2$	$\Gamma_6\times\Gamma_2$
Γ_8	4	−4	−1	1	0	0	0	0	$\phi(3/2,-3/2)$，$\phi(3/2,-1/2)$ $\phi(3/2,1/2)$，$\phi(3/2,3/2)$	$\phi(3/2,-3/2)$，$\phi(3/2,-1/2)$ $\phi(3/2,1/2)$，$\phi(3/2,3/2)$

22. $O_h(m\bar{3}m)$ 单、双值群的特征标表和基矢

O_h	E	$\overline{E}$	$8C_3$	$8\overline{C_3}$	$3C_2$ / $3\overline{C_2}$	$6C_4$	$6\overline{C_4}$	$6C_2'$ / $6\overline{C_2'}$	I	$\overline{I}$	$8S_6$	$8\overline{S_6}$	$3\sigma_h$ / $3\overline{\sigma_h}$	$6S_4$	$6\overline{S_4}$	$6\sigma_d$ / $6\overline{\sigma_d}$	O_h群的基矢
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R
Γ_2^+	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	$(x^2-y^2)(y^2-z^2)(z^2-x^2)$
Γ_3^+	2	2	−1	−1	2	0	0	0	2	2	−1	−1	2	0	0	0	$(2z^2-x^2-y^2)$, $\sqrt{3}(x^2-y^2)$
Γ_4^+	3	3	0	0	−1	1	1	−1	3	3	0	0	−1	1	1	−1	S_x, S_y, S_z
Γ_5^+	3	3	0	0	−1	−1	−1	1	3	3	0	0	−1	−1	−1	1	yz, xz, xy
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	$\Gamma_2^-\times\Gamma_2^+$
Γ_2^-	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	1	xyz
Γ_3^-	2	2	−1	−1	2	0	0	0	−2	−2	1	1	−2	0	0	0	$\Gamma_3^+\times\Gamma_2^-$
Γ_4^-	3	3	0	0	−1	1	1	−1	−3	−3	0	0	1	−1	−1	1	x, y, z
Γ_5^-	3	3	0	0	−1	−1	−1	1	−3	−3	0	0	1	1	1	−1	$\Gamma_5^+\times\Gamma_1^-$
Γ_6^+	2	−2	1	−1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	−2	1	−1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	$\phi(1/2,-1/2)$, $\phi(1/2,1/2)$
Γ_7^+	2	−2	1	−1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	−2	1	−1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	$\Gamma_6^+\times\Gamma_2^+$
Γ_8^+	4	−4	−1	1	0	0	0	0	4	−4	−1	1	0	0	0	0	$\phi(3/2,-3/2)$, $\phi(3/2,-1/2)$ $\phi(3/2,1/2)$, $\phi(3/2,3/2)$
Γ_6^-	2	−2	1	−1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	2	−1	1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	$\Gamma_6^+\times\Gamma_1^-$
Γ_7^-	2	−2	1	−1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	2	−1	1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	$\Gamma_6^+\times\Gamma_2^-$
Γ_8^-	4	−4	−1	1	0	0	0	0	−4	4	1	−1	0	0	0	0	$\Gamma_8^+\times\Gamma_1^-$